

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**ESTUDIO DE MATERIALES NO ÓXIDOS, PARA SISTEMAS  
ALTERNOS DE ENERGÍA**

**POR**

**I.Q. SERGIO DAVID LÓPEZ MARTÍNEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**JUNIO, 2016**



**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FIC**



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. CESAR ANTONIO JUAREZ ALVARADO**  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL

Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

Por este medio le comunico que el estudiante I.Q. Sergio David López Martínez pasante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis denominado "Estudio de materiales no óxidos para sistemas alternos de energía" por lo que no tengo inconveniente en solicitarle amablemente gire las instrucciones para dar el paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del examen de grado del I.Q. López Martínez para cumplir con los requisitos que exige el reglamento de exámenes profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me despido quedando a sus órdenes.

**ATENTAMENTE**

Ciudad Universitaria, a 03 de Mayo de 2016

**Dr. Isaías Juárez Ramírez**

Director de tesis



*"Educación de clase mundial,  
un compromiso social"*

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455  
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443  
<http://www.fic.uanl.mx>





# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

# FIC



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**

Subdirector de Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería Civil UANL.

Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

Por este medio le comunico que el estudiante I.Q. Sergio David López Martínez pasante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis denominado "Estudio de materiales no óxidos, para sistemas alternos de energía", por lo que no tengo inconveniente en solicitarle amablemente gire las instrucciones para dar el paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del examen de grado del I.Q. López Martínez para cumplir con los requisitos que exige el reglamento de exámenes profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me despido quedando a sus órdenes.

**ATENTAMENTE**

**"ALERE FLAMMAM VERITATIS"**

Cd. Universitaria, a 03 de Mayo de 2016

**Dr. Christian Gómez Solís**

Co-director de tesis



*"Educación de clase mundial,  
un compromiso social"*

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455  
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443  
<http://www.fic.uanl.mx>





UANL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

Subdirector de Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería Civil UANL.

Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis "Estudio de Materiales no óxidos para sistemas alternos de energía" que presenta el I.Q. Sergio David López Martínez, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es APROBADA.

Sin otro particular, le reitero mis distinguidas consideraciones y un afectuoso

Saludos.

ATENTAMENTE  
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"

Cd. Universitaria, a 10 de Mayo de 2016

  
DR. MIGUEL ÁNGEL GRACIA PINILLA  
EVALUADOR

Ciudad Universitaria  
Apartado Postal 10 1-F  
an Nicolás de los Garza Nuevo León, México  
C.P. 66450 Tel. (81) 8329 4030  
Fax (81) 8352 2954





# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio SEP-342-2016

**ING. LÁZARO VARGAS GUERRA**

Director del Departamento de Escolar y de  
Archivo de la UANL  
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **I.Q. Sergio David López Martínez**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

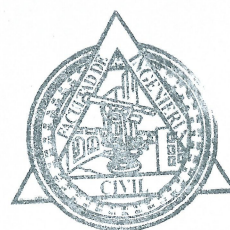
De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,  
“**ALERE FLAMMAM VERITATIS**”  
Cd. Universitaria a 27 de mayo del 2016

**DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO**  
Subdirector de Estudios de Posgrado

C.c.p. Archivo.  
Rtp.

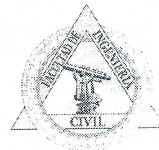


SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: SERGIO DAVID LÓPEZ MARTÍNEZ

Tema de la tesis: ESTUDIO DE MATERIALES NO ÓXIDOS,  
PARA SISTEMAS ALTERNOS DE ENERGÍA

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA  
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico,  
metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales:

(NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 26 de MAYO de 2016



## **RESUMEN**

**Sergio David López Martínez      Fecha de Graduación: Junio, 2016**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ingeniería Civil**

**Título de la investigación: ESTUDIO DE MATERIALES NO  
ÓXIDOS, PARA SISTEMAS ALTERNOS DE ENERGÍA**

**Número de páginas: 117**

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias, con Orientación en  
Ingeniería Ambiental.**

**Propósito y Método del Estudio:** En los últimos años las investigaciones en energías renovables han dirigido su interés hacia el hidrógeno como fuente alterna de energía, ya que es un portador energético superior a otros combustibles y su combustión no genera contaminantes. Actualmente, el hidrógeno se obtiene a partir de procesos tales como reformado por vapor, electrólisis y gasificación. Sin embargo, estos procesos requieren grandes cantidades de energía y generan contaminantes como subproducto. Un método alternativo para la producción limpia y sostenible de hidrógeno es a través de la conversión fotocatalítica del agua; proceso en el que un material semiconductor es activado mediante irradiación de luz.

Desde el primer estudio acerca de la conversión del agua en  $H_2$ , en los años 70s, se han estudiado diversos materiales semiconductores en su mayoría óxidos.

Por otra parte, recientemente se ha explorado el uso de no óxidos, como son: el diboruro ( $TiB_2$ ), el carburo ( $TiC$ ) y el nitruro de titanio ( $TiN$ ) para aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, existen pocos reportes del uso de estos materiales para la producción de hidrógeno como fuente alterna de energía.

Es por eso que en el presente trabajo de tesis se propuso el uso de estos materiales para utilizarlos como fotocatalizadores para la producción de  $H_2$  vía fotocátalisis. Para este proyecto de tesis se utilizó la técnica de molienda mecánica de alta energía, con el objetivo de modificar las propiedades fisicoquímicas de cada material y afectar de manera favorable su actividad catalítica. Este proceso se llevó a cabo mediante un diseño de experimentos factorial, con un arreglo ( $2^3$ ), donde los factores empleados para esta técnica fueron: el tiempo de molienda (min), la velocidad de rotación (RPM) y la cantidad de solución alcalina (ml).

Los materiales no óxidos comerciales y tratados con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas, como: difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrofotometría de UV-Vis, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), cronoamperometría, determinación de área superficial por el método BET y distribución de tamaño de partícula.

**Conclusiones y contribuciones:** De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontró que todos los materiales no óxidos mostraron actividad para producir hidrógeno de manera considerable. Particularmente, el TiN mostró la mejor actividad, debido a sus características fisicoquímicas y a su potencial de reducción más negativo que el resto de los materiales. Asimismo, se encontró que la ubicación de las bandas de cada material no óxido estudiado fue determinante para indicar la capacidad de cada material para producir hidrógeno. Por otra parte, se determinó que el factor que más influyó en la actividad fotocatalítica de cada material fue la presencia de la solución alcalina, ya que provocó la aglomeración del material afectando de manera negativa su actividad catalítica. Además, se determinó que todos los materiales no óxidos estudiados en este trabajo son potenciales candidatos a ser utilizados en procesos fotoinducidos para la producción de  $H_2$  y su actividad sigue la siguiente tendencia:  $TiN > TiB_2 > TiC$ . Finalmente, se encontró que los materiales no óxidos estudiados en este trabajo que contienen titanio presentaron mayor actividad que el SiC. Aunque, en el caso del TiC, la actividad fue muy similar a la del SiC, esto si se considera que se debe a que estos dos materiales tienden a presentar oxidación parcial en su superficie durante la reacción fotocatalítica

**FIRMA DE DIRECTOR DE TESIS**

\_\_\_\_\_

**FIRMA DEL CO-DIRECTOR DE TESIS**

\_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

- A mis padres, el Sr. Arturo López Rizo y la Sra. Juanita Martínez Martínez, por cuidarme y protegerme siempre, así como también por inculcarme valores para llegar a ser una persona de bien.
- A mi director de tesis, el Dr. Isaías Juárez Ramírez, por creer en mí y darme la oportunidad de hacer ciencia, además de compartir sus conocimientos conmigo y por motivarme a dar siempre lo mejor de mí.
- A mi co-director de tesis, el Dr. Christian Gómez Solís, por su invaluable ayuda siempre en los momentos oportunos.
- A la Dra. Leticia M. Torres Guerra, líder del grupo de investigación del Departamento de Ecomateriales y Energía, por fomentar mi crecimiento científico y permitirme el uso de las instalaciones y la infraestructura del Departamento, para conseguir los resultados durante el desarrollo de este trabajo de tesis.
- A la Dra. Elvira Zarazúa Morín y al Dr. Daniel Sánchez Martínez, por sus acertados comentarios para mejorar este trabajo de tesis.
- A mis compañeros de maestría: Jéssica Rodríguez, Arturo Torres y Juan Vera, por todo lo aprendido con ellos durante este tiempo.
- A mis amigos de posgrado: Rodrigo Vázquez, Linda Rodríguez y Ali Huerta, por su gran amistad y gran calidad humana.
- A mis amigos: Julio Mejía, Oliver del Valle, Mario Rodríguez y Manuel López.



- A mis suegros, por apoyarnos a mi esposa y a mí en todo lo que se presentó en este trayecto.
- Finalmente y no por eso menos importante, a mi preciosa esposa Magda, fuente de mi inspiración, y sin cuyo apoyo en todos los sentidos, no hubiera tenido este éxito.

### **AGRADECIMIENTOS A PROYECTOS Y APOYOS INSTITUCIONALES**

- Al CONACYT, por su beca para estudiar la maestría (Becario No. 305469).
- Al apoyo financiero del CONACYT a los proyectos, FON.INST./75/2012 “Fotosíntesis Artificial”, CNPq Bilateral México-Brasil 174247, y Ciencia Básica 168730, otorgado a mi asesor.
- A la Facultad de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por haberme dado la oportunidad de ser parte de sus programas de posgrado, para avanzar profesionalmente al realizar la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

## CONTENIDO

Capítulo 1. Introducción y antecedentes .....	2
1.1 Aspectos generales.....	2
1.2. La fotocatalisis heterogénea, como proceso avanzado para la producción de hidrógeno. ....	4
1.3. Materiales no óxidos con base titanio, como catalizadores en procesos fotoinducidos.....	7
1.4. Empleo de la técnica de molienda mecánica para la activación de materiales semiconductores. ....	9
1.5. Justificación del presente estudio. ....	11
Objetivos:.....	13
1.6. Objetivo general: .....	13
1.6.1. Objetivos específicos.....	13
Capítulo 2. Método experimental .....	16
2.1. Tratamiento de las muestras por molienda mecánica de alta energía. ....	16
2.2. Caracterización. ....	19
2.2.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX). ....	20
2.2.2 Caracterización morfológica: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	20
2.2.3 Propiedades ópticas: Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis). ....	21
2.2.4 Distribución del tamaño de partícula.....	22
2.2.5 Propiedades superficiales: área superficial a través del método BET.....	22

2.2.6. Caracterización electroquímica. ....	23
2.2.6.1 Cronoamperometría. ....	23
2.2.6.2 Determinación de la estructura de bandas a través de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). ....	23
2.2.7 Pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno. ....	24
Capítulo 3.- Resultados y discusión. ....	28
3.1. Análisis por difracción de rayos-X del $\text{TiB}_2$ . ....	28
3.2. Morfología del $\text{TiB}_2$ . ....	31
3.3 Análisis por difracción de rayos-X del $\text{TiC}$ . ....	34
3.4 Morfología del $\text{TiC}$ . ....	36
3.5 Análisis por difracción de rayos-X del $\text{TiN}$ . ....	39
3.6 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de $\text{TiN}$ . ....	42
3.7 Análisis por difracción de rayos-X del $\text{SiC}$ . ....	45
3.8 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de $\text{SiC}$ . ....	47
3.9 Determinación del valor de ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ , $\text{TiC}$ , $\text{TiN}$ y $\text{SiC}$ ). ....	51
3.10 Determinación de la distribución de tamaño de partícula. ....	53
3.11 Determinación del área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) de los materiales. ....	54
3.12 Caracterización electroquímica. ....	56
3.12.1 Cronoamperometría ....	56
3.13 Determinación de la estructura de bandas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). ....	58

3.14 Produccion de H <sub>2</sub> vía fotocátalisis. ....	62
3.14.1 Pruebas de producción de hidrógeno con TiB <sub>2</sub> . ....	62
3.14.2. Pruebas de producción de hidrógeno con TiC. ....	66
3.14.3. Pruebas de producción de hidrógeno con TiN. ....	70
3.14.4. Pruebas de producción de hidrógeno con SiC. ....	74
3.15 Estudio de los factores del diseño de experimentos. ....	78
Conclusiones y recomendaciones .....	88
Referencias.....	91



## Tabla de Ilustraciones

<i>Figura 1 Representación esquemática del proceso de fotocátalisis. (Elaboración propia).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 Dirección de movimiento de disco de soporte y del vaso durante el proceso de molienda.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3 Sistema de producción de hidrógeno utilizado durante las reacciones de fotocátalisis. ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de <math>TiB_2</math> comercial y en diferentes condiciones de molienda mecánica. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 5 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de <math>TiB_2</math> comercial y en diferentes condiciones de molienda mecánica y con tratamiento alcalino. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 6 Micrografías obtenidas por MEB de <math>TiB_2</math> comercial.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 7 Micrografías obtenidas por MEB de <math>TiB_2</math> a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0) y d) Exp 4 (30-600-0).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 8 Micrografías obtenidas por MEB de <math>TiB_2</math> a las diferentes condiciones de molienda mecánico-alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5), d) Exp 8 (30-600-5). ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 9 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de <math>TiC</math> comercial y tratados en diferentes condiciones de molienda mecánica.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 10 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de <math>TiC</math> comercial y a diferentes condiciones de molienda mecánica y con tratamiento alcalino. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 11 Micrografías obtenidas por MEB de <math>TiC</math> comercial. ....</i>	<i>37</i>

<i>Figura 12 Micrografías obtenidas por MEB de TiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0) y d) Exp 4 (30-600-0).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 13 Micrografías obtenidas por MEB de TiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5) y d) Exp 8 (30-600-5). ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 14 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiN comercial y tratados en diferentes condiciones de molienda mecánica.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiN comercial y en diferentes condiciones de molienda mecánica-alcalino. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16 Micrografía obtenidas por MEB de TiN comercial.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 17 Micrografías obtenidas por MEB de TiN a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0) y d) Exp 4 (30-600-0).....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 18 Micrografías obtenidas por MEB de TiN a las diferentes condiciones de molienda mecánico alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5) y d) Exp 8 (30-600-5). ....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 19 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de SiC comercial y tratados a diferentes condiciones de molienda mecánica.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 20 Patrones de difracción de rayos-X en polvos de SiC comercial y a diferentes condiciones de molienda mecánica y con tratamiento alcalino. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 21 Micrografía obtenidas por MEB de SiC comercial. ....</i>	<i>48</i>

<i>Figura 22 Micrografías obtenidas por MEB de SiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0), d) Exp 4 (30-600-0).....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 23 Micrografías obtenidas por MEB de SiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5) y d) Exp 8 (30-600-5). ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 24 Gráfica de absorbancia de los materiales comerciales evaluados. .</i>	<i>51</i>
<i>Figura 25 Cronoamperometrías correspondientes los materiales no óxidos comerciales: a) TiB<sub>2</sub>, b) TiC, c) TiN y d) SiC. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 26 Diagramas de Nyquist de TiB<sub>2</sub>, TiC, TiN y SiC. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 27 Diagramas de Mott-Schottky de los materiales no óxidos comerciales: a) TiB<sub>2</sub>, TiC y TiN, y b) SiC, obtenidos a diferentes potenciales. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 28 Esquema de estructura de bandas propuesta para el TiC, TiB<sub>2</sub>, TiN y SiC a pH 0.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 29 Producción de hidrógeno vía fotocátalisis empleando el TiB<sub>2</sub> como material activo.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 30 Tasa promedio de para la producción de hidrógeno TiB<sub>2</sub> tratado con molienda mecánica. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 31 Tasa promedio de para la producción de hidrógeno TiB<sub>2</sub> tratado con molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 32 Producción de hidrógeno vía fotocátalisis empleando el TiC como material activo.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 33 Tasa promedio de para la producción de hidrógeno TiC tratado con molienda mecánica. ....</i>	<i>68</i>

<i>Figura 34 Tasa promedio de para la producción de hidrógeno TiC tratado con molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 35 Producción de hidrógeno vía fotocátalisis, empleando el TiN como material activo.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 36 Tasa promedio para la producción de hidrógeno, utilizando muestras TiN tratado con molienda mecánica.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 37 Tasa promedio para la producción de hidrógeno, utilizando muestras TiN tratado con molienda mecánica.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 38 Producción de hidrógeno vía fotocátalisis, empleando el SiC como material activo.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 39 Tasa promedio de para la producción de hidrógeno SiC tratado con molienda mecánica. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 40 Tasa promedio para la producción de hidrógeno SiC tratado con molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 41 Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalítica, empleando el TiB<sub>2</sub>.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 42 Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalítica, empleando el TiC. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 43 Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalítica, empleando el TiN.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 44 Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalítica, empleando el SiC.....</i>	<i>84</i>



## Lista de tablas

<i>Tabla 1. Factores y niveles propuestos para el trabajo.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabla 2. Matriz de experimentos con un arreglo <math>2^3</math> .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 3. Plan del diseño de experimentos con las condiciones de molienda para cada experimento. ....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 4. Valores de energía de banda prohibida .....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 5. Valores distribución de tamaño de partícula .....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 6. Valores área superficial de cada material .....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 7. Comparación de la evolución de <math>H_2</math> de <math>TiB_2</math> comercial frente a <math>TiB_2</math> tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 8. Comparación de la evolución de <math>H_2</math> de <math>TiC</math> comercial, frente al <math>TiC</math> tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 9 Comparación de la evolución de <math>H_2</math> de <math>TiN</math> comercial, frente al <math>TiN</math> tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 10. Comparación de la evolución de <math>H_2</math> de <math>SiC</math> comercial, frente al <math>SiC</math> tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. ....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 11. Interacción de los factores empleados en el diseño de experimentos .....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 12 Comparación de los resultados de la evolución de hidrógeno de los materiales estudiados y otros trabajos donde los materiales contienen Ti. ....</i>	<i>86</i>

# *Capítulo I*

## *Introducción y*

## *antecedentes*

## Capítulo 1. Introducción y antecedentes

### 1.1 Aspectos generales.

En los últimos años, las necesidades energéticas de la sociedad se han incrementado debido principalmente a dos factores: la industrialización y el aumento de la población en todo el mundo. Por ello, los recursos energéticos han cobrado gran importancia, ya que han servido como palanca de desarrollo económico, impulsando el progreso y la calidad de vida de las poblaciones [1]. Sin embargo, la extracción y quema de combustibles fósiles ha originado numerosos problemas ambientales, afectando las reservas de hidrocarburos, que se han visto disminuidas a tasas más elevadas cada año [2,3].

Por otro lado, desde el punto de vista del control de emisiones, se requieren combustibles que ayuden a reducir la huella de carbono y la emisión de gases de efecto invernadero [4]. En este sentido, uno de los principales retos científicos en la actualidad es desarrollar fuentes alternas de energía que sean limpias, renovables y que puedan ser producidas a bajo costo [5].

En México, el porcentaje de producción de energía eléctrica generada a partir de fuentes renovables fue del 18% en 2014; sin embargo, se busca incrementar este porcentaje al 25% para el año 2018. De entre las energías renovables, la solar fotovoltaica sería la que tendría las mejores perspectivas de crecimiento en México, debido a su zona geográfica, donde en 2015 se generó un 0.2% de energía a partir de esta fuente [6].

Hasta ahora, las fuentes alternas de energía que más atención han recibido son: la biomasa, la energía hidráulica, la energía mareomotriz y la energía solar, que abastecen el 14% de las exigencias mundiales [7].

Particularmente, se ha buscado aprovechar la energía solar de diversas maneras, debido a la gran cantidad de energía que llega a la superficie de la Tierra, que se estima en aproximadamente  $4.3 \times 10^{20}$  Joules, en tan solo una hora [8].

Dentro de los sistemas que buscan aprovechar la energía del Sol como fuente generadora de otros tipos de energía renovables, se pueden mencionar los sistemas fotovoltaicos y los sistemas de producción de hidrógeno ( $H_2$ ) [9], siendo este último un portador de energía que ha cobrado gran interés en los últimos años debido a sus características químicas [10], como contar con una densidad energética de 122 kJ/g. A diferencia de la gasolina, este compuesto químico da un aporte energético de 40 kJ/g, por lo que puede considerarse un vector energético que ayudará a reducir la dependencia de los combustibles fósiles en el futuro cercano [11]. Además, su combustión no genera contaminantes nocivos al ambiente [12], por lo que éste podría ser empleado de manera masiva como fuente alterna de energía en automóviles y aviones [13], así como también en celdas de combustible, hornos y calderas, entre otros [14].

El hidrógeno, a pesar de ser el elemento químico más común en el universo, no se encuentra en forma elemental en nuestro planeta [15], por lo que comúnmente se obtiene mediante diversos procesos químicos industriales.

Dentro de los procesos que han sido empleados para su obtención se pueden mencionar: el reformado con metano, la pirólisis de biomasa, la gasificación de carbón y la electrólisis. Sin embargo, estos procesos generan una gran cantidad de  $\text{CO}_2$ , debido a que utilizan materia prima fósil y consumen una gran cantidad de energía para su operación [16].

Actualmente, el 90% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir del reformado con vapor de metano, ya que es el proceso más eficiente y económico, pero también uno de los más contaminantes, pues libera una gran cantidad de  $\text{CO}_2$  durante el proceso [17].

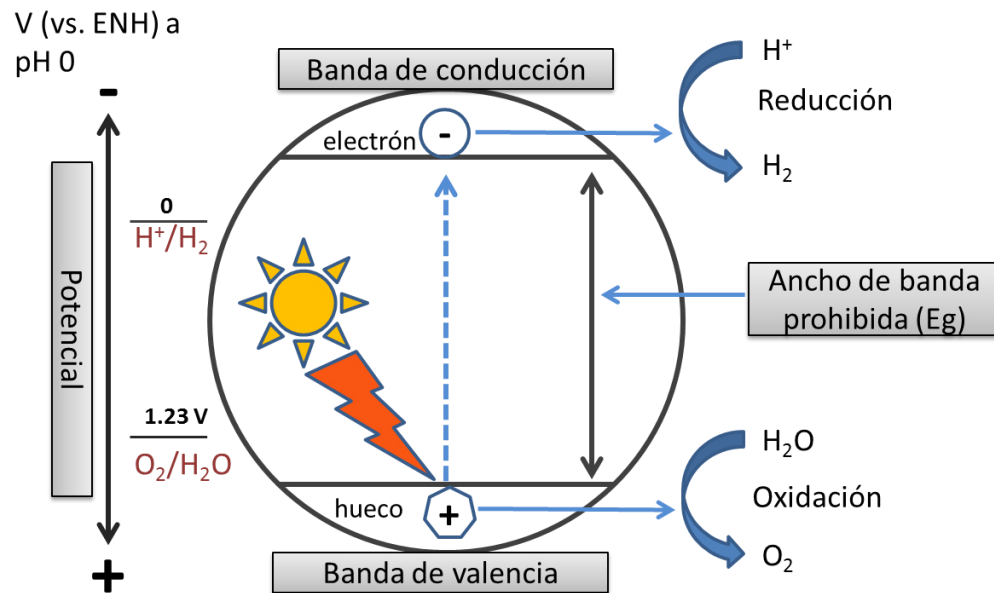
Por lo anterior, en los últimos años se ha buscado la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables de energía, como es el caso del agua y el sol [18]. Con ello, además de obtener un combustible de una forma limpia y renovable, también se estará contribuyendo a disminuir las emisiones de  $\text{CO}_2$  por el uso de combustibles fósiles para su obtención [19].

## **1.2. La fotocátalisis heterogénea, como proceso avanzado para la producción de hidrógeno.**

Uno de los procesos alternativos que ha tomado gran importancia para la obtención de hidrógeno es la fotocátalisis heterogénea, cuyo proceso se basa en la activación de un material semiconductor que está bajo irradiación de luz infrarroja, visible o ultravioleta [20,21].

El fundamento del proceso de fotocátalisis se muestra en la Figura 1. Primeramente, el material semiconductor es excitado por los fotones recibidos,

provocando que los electrones que se encuentran en la banda de valencia pasen a la banda de conducción del semiconductor [22].



**Figura 1** Representación esquemática del proceso de fotocatalisis. (Elaboración propia).

Posteriormente, este fenómeno provoca la liberación de huecos (portadores de carga con carga positiva) en la banda de valencia (BV), capaces de oxidar las moléculas de agua absorbidas, produciendo oxígeno; mientras que en la banda de conducción (BC), los electrones (portadores de carga negativa) son los encargados de reducir los protones para la generación de hidrógeno [23]. Sin embargo, para que ocurra lo anterior es necesario que el potencial de la banda de conducción del material semiconductor sea más negativo que el potencial de reducción de  $H^+$  a  $H_2$ , ( $E_{H^+/H_2} = 0 \text{ V vs ENH a pH}$

= 0), y el potencial de la banda de valencia sea más positivo que el potencial de oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{O}_2$  ( $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.23 \text{ V vs ENH a pH 0}$ ) [24,25].

Dentro de los semiconductores que han mostrado buena actividad fotocatalítica se encuentran aquellos cuya configuración electrónica  $d^0$  a  $d^{10}$ , mostrando la mayor actividad bajo irradiación UV aquellos que contienen cationes como  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  [26,27]. Algunos de estos semiconductores corresponden a óxidos metálicos, sulfuros y nitruros [28].

Uno de los semiconductores más estudiados en procesos fotoinducidos es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) [29], que presenta un bajo costo, no es tóxico y, además, presenta una alta estabilidad química [30], siendo su fase más activa la anatasa, que posee un valor de  $E_g$  de 3.2 eV, y es activado bajo irradiación de luz UV [28,31]. Sin embargo, su actividad es aún baja, por lo que se han realizado diversas investigaciones buscando mejorar su actividad fotocatalítica mediante el dopaje del material, la combinación de fotocatalizadores o a través del depósito de co-catalizadores [32,33]. Adicionalmente, se han llevado a cabo estudios para modificar el área superficial, el volumen y la estructura del poro, el tamaño de partícula, así como la fase cristalina [34]. Lo anterior, con la finalidad de ayudar en la separación y migración de cargas, evitando así la recombinación de las mismas y provocando una mayor cantidad de sitios activos [35].

Otra de las alternativas es emplear, como semiconductores, materiales no óxidos que contienen titanio como catión; como: son el diboruro de titanio

(TiB<sub>2</sub>), el carburo de titanio (TiC) y el nitruro de titanio (TiN), los que presentan propiedades mecánicas similares entre ellos. Algunos de estos materiales han sido utilizados en procesos fotoinducidos para degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa, con resultados importantes [36,37]. Mientras que, solamente se encuentra reportado un trabajo acerca del uso del TiN para la producción de hidrógeno por fotocátalisis [38].

Con base en lo anterior, se abre una oportunidad para estudiar en el presente proyecto de tesis los materiales no óxidos, como el diboruro de titanio (TiB<sub>2</sub>), el carburo de titanio (TiC) y el nitruro de titanio (TiN); todos en grado comercial y tratados mediante molienda mecánica y molienda mecánica alcalina, para la producción de hidrógeno vía fotocátalisis.

### **1.3. Materiales no óxidos con base titanio, como catalizadores en procesos fotoinducidos**

Los materiales no óxidos (TiB<sub>2</sub>, TiC, TiN) presentan propiedades importantes, como son: alta dureza, buena estabilidad química, altos puntos de fusión, alta conductividad térmica y alta conductividad eléctrica [39-43], por lo que han sido ampliamente utilizados en diversos campos, como la electrónica, la cerámica y la industria metal-mecánica.

Recientemente se han realizado estudios para conocer las propiedades fotocatalíticas de estos materiales, en la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa [36, 37,44]. Sin embargo, la mayoría de los estudios se han



realizado empleando estos materiales en combinación con  $\text{TiO}_2$ , y en muy pocos trabajos se han utilizado los materiales por sí solos.

Entre los trabajos que se encuentran reportados se puede mencionar el de Fei Huang et al. [36], que sintetizaron nano láminas de  $\text{TiO}_2/\text{TiB}_2$  por el método de hidrotermal, las que fueron empleadas para la degradación de azul de metileno. Igualmente, Ming Shen et al. [37] estudiaron el TiC, provocando su oxidación parcial para obtener mezclas de TiC y  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa. Estos materiales fueron irradiados con luz visible para la degradación del ácido tricloroacético (ATC). Por otro lado, Zhen Xie et al. [44] investigaron la oxidación parcial de películas de TiN bajo atmósfera de aire a  $350^\circ\text{C}$ , y evaluaron su actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, en la degradación de naranja de metilo. John Tellam et al. [45], por su parte, reportaron que el TiC, al ser llevado a un tratamiento térmico, sufre oxidación parcial a  $\text{TiO}_2$ , encontrando que su actividad fotocatalítica depende principalmente de la presencia de este óxido. Asimismo, Suarez et al. [46] reportaron la oxidación parcial de TiN a  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, y evaluaron su actividad fotocatalítica en la decoloración de azul de metileno bajo luz UV.

Por otra parte, solamente se encuentra reportado un trabajo para la producción de hidrógeno utilizando el TiN como fotocatalizador. En ese trabajo, Peng Zhen et al. [38] estudiaron el TiN bajo oxidación parcial, y evaluaron su actividad fotocatalítica utilizando una lámpara de 300 W Xe de irradiación visible ( $>420\text{ nm}$ ); la reacción se llevó a cabo en una solución acuosa, empleando etanol como agente de sacrificio.

Por lo anterior, se puede constatar que hasta el momento existen pocas investigaciones relacionadas con el uso de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ ) como fotocatalizadores y en algunas de ellas se produce la oxidación parcial de estos materiales para incrementar su actividad fotocatalítica.

En este sentido, se presenta un área de oportunidad importante para el estudio de materiales no óxidos y su posible activación catalítica en procesos fotoinducidos para la producción de hidrógeno. Además, mediante el tratamiento de molienda mecánica y molienda mecánica alcalina, se buscará modificar sus propiedades fisicoquímicas y con ello sus propiedades catalíticas, para determinar su efecto en procesos fotocatalíticos, como es la producción de hidrógeno bajo luz UV.

#### **1.4. Empleo de la técnica de molienda mecánica para la activación de materiales semiconductores.**

Debido a que se ha encontrado en la bibliografía que algunos materiales como vidrio, óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), y  $\text{Zn-TiO}_2$ , entre otros, son activados mediante molienda mecánica [47-51], y con ello han mejorado sus propiedades electrónicas, fisicoquímicas y fotocatalíticas. En el presente trabajo se ha considerado llevar a cabo la activación mecanoquímica de los materiales no

óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ ), por medio de la técnica de molienda mecánica y comparar su actividad fotocatalítica con estos mismos materiales de grado comercial.

La técnica de molienda mecánica es un proceso utilizado para la reducción del tamaño de partícula de polvos y en algunos casos para la síntesis de materiales, así como para provocar la modificación de la superficie de los materiales [52]. El fundamento de esta técnica consiste en provocar impactos por parte de las bolas de la molienda, a gran velocidad sobre el polvo, generando que éste tenga un menor tamaño de partícula, una mayor reactividad, y modificando sus propiedades fisicoquímicas [53].

Dentro de los parámetros críticos que afectan el proceso de molienda mecánica se encuentran: la velocidad de rotación, el tamaño de las bolas, la relación bola-polvo, los agentes controladores del proceso, así como también el tiempo de molienda [54-56]. Particularmente, la mayoría de las investigaciones se han centrado en el tiempo de molienda, ya que se ha encontrado que, a mayores tiempos de molienda, el material puede sufrir transformaciones importantes y también pueden presentarse problemas de contaminación durante el proceso [57]. Sin embargo, otra manera de reducir el tiempo de molienda es acelerando la activación mediante un tratamiento alcalino, que consiste en el uso de agentes de naturaleza básica, como el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), el hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ) o el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), con el objetivo de incrementar el área superficial del material a tratar [58-60].

Por ello, en el presente trabajo se buscará llevar a cabo la combinación de la molienda mecánica con el tratamiento alcalino en los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ ), para modificar sus características fisicoquímicas y, con ello, afectar de manera favorable sus propiedades fotofísicas y catalíticas, para su aplicación en procesos fotoinducidos, tal y como ocurre con el  $\text{SiC}$ , que es uno de los materiales no óxidos que más atención ha recibido en los últimos años, para su empleo como semiconductor en procesos fotoinducidos [61-62].

### 1.5. Justificación del presente estudio.

En los últimos años las investigaciones en energías renovables han dirigido su interés hacia el hidrógeno como fuente alterna de energía, ya que es un portador energético superior a otros combustibles y su combustión no genera contaminantes. Actualmente el hidrógeno se obtiene a partir de procesos tales como: reformado por vapor, electrólisis y gasificación. Sin embargo, estos procesos requieren grandes cantidades de energía y generan contaminantes como subproducto, por lo que un método alternativo para la producción limpia y sostenible de hidrógeno es a través de la conversión fotocatalítica del agua; proceso en el que un material semiconductor es activado mediante irradiación de luz.

Por otra parte, recientemente se ha explorado el uso de no óxidos como el diboruro ( $\text{TiB}_2$ ), el carburo ( $\text{TiC}$ ) y el nitruro de titanio ( $\text{TiN}$ ) para aplicaciones

fotocatalíticas. Sin embargo, existen pocos reportes del uso de estos materiales para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica. Es por eso que en el presente trabajo se propone el estudio de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ ), tanto los comerciales como aquellos modificados por medio de un tratamiento de molienda mecánica y molienda mecánica alcalina, para su empleo como fotocatalizadores en el proceso de producción de hidrógeno. Lo anterior debido a que el  $\text{TiB}_2$ , el  $\text{TiC}$  y el  $\text{TiN}$  presentan propiedades mecánicas similares a las del  $\text{SiC}$ , que ha mostrado resultados interesantes en este campo. Además, los resultados que se logren obtener como producto de esta tesis, servirán para que, en conjunto con sus propiedades mecánicas, se determine la factibilidad de estos materiales para su uso como soportes de otros materiales fotocatalizadores para mejorar su actividad fotocatalítica, y que puedan ser considerados en el futuro como candidatos, tanto para la degradación de compuestos orgánicos, como para la producción de hidrógeno.

## Objetivos:

### 1.6. Objetivo general:

- Incrementar la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno de los materiales semiconductores no óxidos comerciales ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ , y  $\text{TiN}$ ), mediante las técnicas de molienda mecánica y molienda mecano-química alcalina.

#### 1.6.1. Objetivos específicos

- Realizar, mediante un diseño de experimentos, un tratamiento de molienda de alta energía a los polvos comerciales ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ ) con diferentes parámetros de proceso.
- Determinar las estructuras de bandas, vía electroquímica, de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ , y  $\text{TiN}$ ) comerciales, para conocer su factibilidad en la producción de  $\text{H}_2$ .
- Evaluar los materiales no óxidos comerciales y los tratados mediante molienda mecánica y molienda mecánico-alcalina, en la producción de hidrógeno vía fotocatálisis.

- Determinar qué factores tienen mayor influencia (tiempo de molienda, velocidad de molienda y tratamiento alcalino), durante el proceso de molienda en  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ , y  $\text{TiN}$  para la producción de  $\text{H}_2$ .
- Evaluar el  $\text{SiC}$  comercial y el material tratado con molienda mecánica y molienda mecánico-alcalina para la producción de hidrógeno vía fotocatálisis, con fines comparativos.
- Establecer la relación entre los materiales no óxidos estudiados en este trabajo y el  $\text{SiC}$ , en su aplicación como materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno como fuente alterna de energía.

# *Capítulo II*

## *Método*

### *experimental*



## Capítulo 2. Método experimental

### 2.1. Tratamiento de las muestras por molienda mecánica de alta energía.

El tratamiento de los materiales estudiados se llevó a cabo mediante la técnica de molienda mecánica y empleando un diseño de experimentos del tipo factorial ( $2^K$ ), donde el número base corresponde a la cantidad de niveles que son modificados en cada factor estudiado (de bajo a alto); la K se refiere a los factores que se evalúan durante el proceso de molienda.

En la Tabla 1 se muestran los factores y niveles estudiados: tiempo de molienda en minutos (10 a 30)  $X_1$ ; velocidad de molienda en revoluciones por minuto (200 a 600)  $X_2$ . Adicionalmente, se dio un tratamiento por medio de un agente alcalino (hidróxido de sodio, NaOH)  $X_3$ , para los experimentos que corresponden en el nivel alto.

**Tabla 1.** Factores y niveles propuestos para el trabajo

Factores	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
tiempo de molienda (min) $X_1$	10	30
velocidad de giro de molienda (RPM) $X_2$	200	600
tratamiento alcalino (ml) $X_3$	0	5

Una vez definidos los parámetros, se estableció una matriz de experimentos, como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Matriz de experimentos con un arreglo  $2^3$

# exp	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

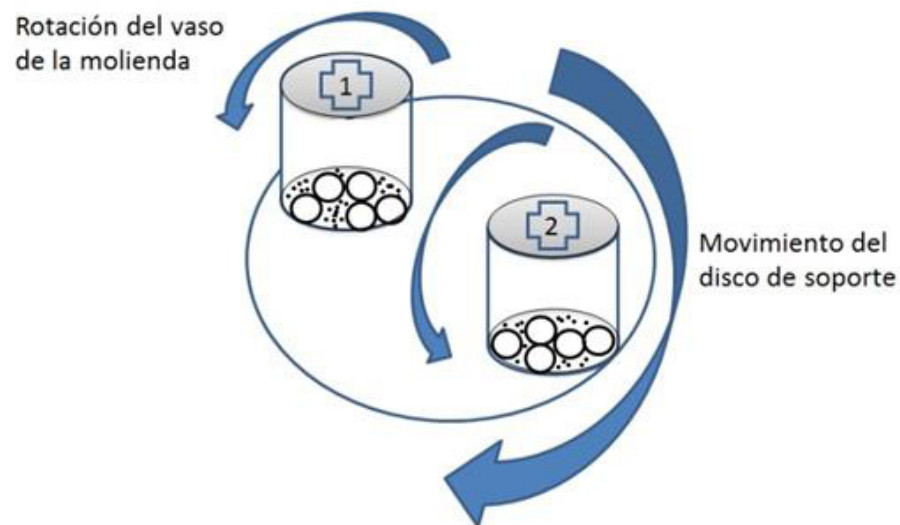
Tomando como base la tabla anterior, se procedió a elaborar otra tabla donde quedó plasmado el plan del diseño de experimentos que se utilizó en este trabajo.

**Tabla 3.** Plan del diseño de experimentos con las condiciones de molienda para cada experimento.

# exp.	<i>Tiempo de molienda (min)</i> $X_1$	<i>Velocidad de molienda (RPM)</i> $X_2$	<i>Tratamiento alcalino (ml)</i> $X_3$
1	10	200	0
2	30	200	0
3	10	600	0
4	30	600	0
5	10	200	5
6	30	200	5
7	10	600	5
8	30	600	5

El equipo utilizado fue un molino planetario marca Fritsch, modelo pulverisette 7 classic line. Este equipo consta de dos recipientes de molienda: en un recipiente se coloca el polvo del material, es decir, cada uno de los compuestos comerciales  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  y  $\text{SiC}$  (Sigma Aldrich, > 99%), de forma individual, junto con una carga de bolas de óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ), de 0.5 mm de diámetro.

La relación de carga, bola/muestra, utilizada fue de 10:1, que es lo recomendado para este tipo de proceso [63]. En la Figura 2 se muestra, de manera esquemática, el proceso de molienda empleado.



**Figura 2** Dirección de movimiento de disco de soporte y del vaso durante el proceso de molienda.

Para los experimentos que involucran la utilización de una solución alcalina ( $\text{NaOH}$ ), ésta se preparó pesando 32 gr de  $\text{NaOH}$  en forma de

escamas, en un vaso de precipitados de 250 ml. Se agregó agua destilada para disolverlas por medio de un agitador magnético. Una vez que estuvo totalmente disuelto el NaOH, la solución pasó a un matraz de aforación de 100 ml, para obtener finalmente una solución alcalina de concentración 8 M.

Posteriormente, los materiales obtenidos de la molienda fueron lavados con agua desionizada, con la finalidad de eliminar los restos de NaOH provenientes del tratamiento alcalino y secados en la estufa a una temperatura de 100°C. Finalmente, los materiales obtenidos de la molienda fueron almacenados para su posterior caracterización.

## 2.2. Caracterización.

Todos los materiales, tanto los comerciales como los tratados mediante molienda mecánica, fueron caracterizados usando las siguientes técnicas de análisis: Difracción de rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Ultravioleta-visible (UV-vis), Distribución de tamaño de partícula, Análisis de fisisorción de nitrógeno por el método (BET) y mediante las técnicas electroquímicas de cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica.

### 2.2.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX).

Por medio de esta técnica es posible identificar la presencia de fases cristalinas, el tipo de estructura para un compuesto sólido y los tamaños de cristal y de partícula. Esta técnica se fundamenta en la ley de Bragg, que indica que cuando un haz de rayos-X de determinada longitud de onda incide sobre una sustancia cristalina, en un ángulo  $\theta$ , este haz será reflejado provocando la difracción. Para los análisis de los materiales se utilizó un difractómetro Bruker modelo D8 Advance, con una radiación Cu K $\alpha$ , de longitud de onda  $\lambda = 1.5418$  Å, y utilizando un portamuestras de acrílico durante los análisis de cada material. Los difractogramas se obtuvieron con un tamaño de paso de 0.05, en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 70°.

### 2.2.2 Caracterización morfológica: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Esta técnica emplea un haz de electrones para generar imágenes amplificadas de la superficie del material en estudio. Con este análisis es posible observar la morfología presente en la muestra. El equipo utilizado para los análisis fue un microscopio electrónico marca JEOL modelo JSM-6490LV con voltaje de aceleración de 25 kV. Además, tiene acoplado un detector de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) marca Oxford Instruments.

### 2.2.3 Propiedades ópticas: Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis).

Por medio de esta técnica es posible determinar el valor del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de cada material, a través de los espectros de absorción. Esta propiedad de los materiales permite conocer la longitud de onda a la que pueden ser activados, ya sea bajo radiación UV o luz visible. Los espectros de absorción para cada uno de los materiales se obtuvieron en un espectrofotómetro Agilent Technologies modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR. Los análisis de las muestras se llevaron a cabo en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm en modo de absorbancia (A), usando como referencia una muestra de Sulfato de Bario ( $\text{BaSO}_4$ ) para la corrección de las líneas base, utilizando la técnica de reflectancia difusa.

Para la determinación de los valores de banda prohibida se siguió el método utilizado por Yaojun Zhan et al. [64], que consiste en trazar dos líneas perpendiculares: una sobre la pendiente más pronunciada de la curva, y otra línea sobre la base de datos de absorbancia. Una vez realizado lo anterior, las líneas se prolongan hasta converger en un mismo punto, para luego trazar una línea vertical que cruza el eje de las x, obteniendo con ello el valor de longitud de onda en nanómetros que se coloca en la ecuación 1, para determinar el valor de energía de banda prohibida para cada uno de los materiales estudiados en este trabajo.

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{hc}{E} = \frac{1240}{E} \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde E es la energía de banda prohibida en eV, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz [31].

#### 2.2.4 Distribución del tamaño de partícula.

Por medio de esta técnica se pudo determinar la distribución del tamaño de partícula, utilizando un equipo marca Nanotrak modelo nano-flex 180° DLS size. La preparación de las muestras consistió en colocar la muestras en estudio en un recipiente con agua tridestilada. Posteriormente, con el fin de tener una buena dispersión de las partículas y evitar su aglomeración, la solución fue sometida previamente a un tratamiento de dispersión por ultrasonido, durante 3 min.

#### 2.2.5 Propiedades superficiales: área superficial a través del método BET.

La determinación del área superficial de los materiales estudiados se llevó a cabo por medio de la técnica BET (Brunauer Emmett Teller), bajo la absorción física de un gas inerte (nitrógeno, N<sub>2</sub>) sobre el material a analizar. El equipo utilizado para los análisis fue un Nova 2000e Quantachrome. El análisis

se realizó con un tiempo de gasificación de 1 h., a una temperatura de 300°C, y en un intervalo de presiones de 0.05-0.3.

## **2.2.6. Caracterización electroquímica.**

### **2.2.6.1 Cronoamperometría.**

Mediante técnicas electroquímicas se procedió a evaluar el material para conocer la respuesta fotoelectroquímica bajo irradiación de luz solar simulada. El procedimiento consistió en colocar el material en estudio sobre una cinta de cobre, dentro de una celda electroquímica, que contenía una solución de Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0.5 M., trabajando con un potencial de circuito abierto. Durante estas pruebas, el sistema fue purgado con  $\text{N}_2$  durante 15 minutos. Posteriormente, la muestra fue iluminada en intervalos de oscuridad e irradiación cada 5 minutos, durante 1 hora. Para estas pruebas se utilizó un simulador solar Oriel instruments modelo m940x14 y un potencióstato-galvanostato Autolab (modelo PGSTAT-302N).

### **2.2.6.2 Determinación de la estructura de bandas a través de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).**

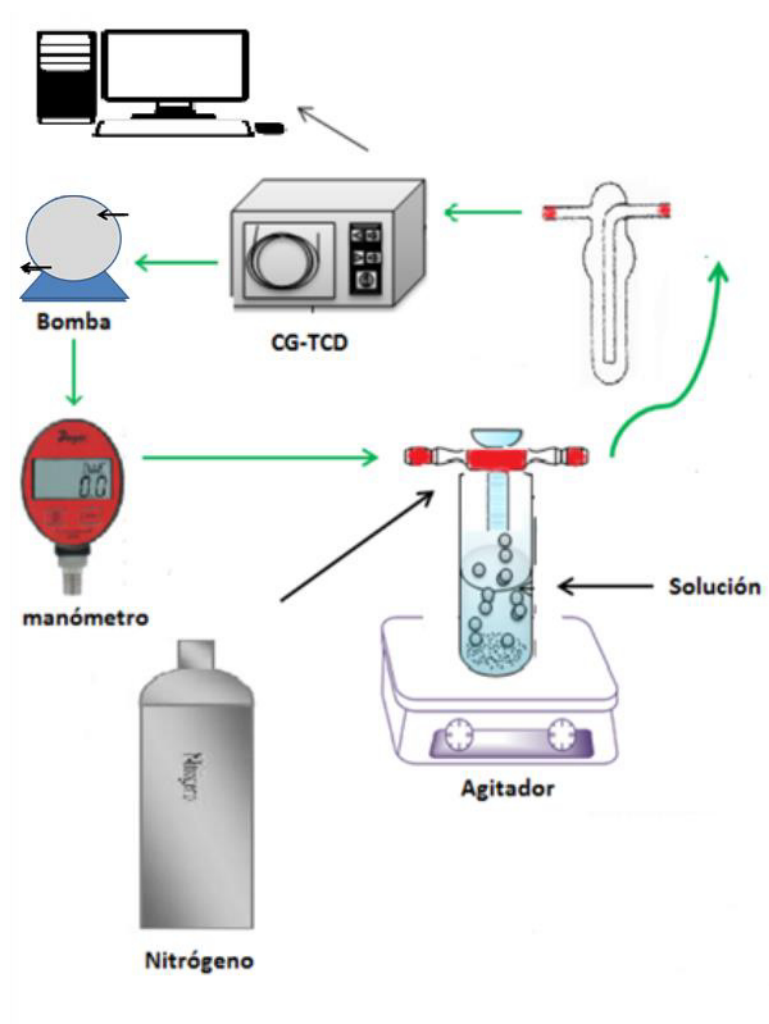
Por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica fue posible conocer la estructura de bandas de cada material comercial por medio de los gráficos de Mott- Schottky. Los experimentos se realizaron en un



potenciostato/galvanostato marca Autolab (modelo PGSTAT302). Se utilizó una celda de tres electrodos: Ag/AgCl como electrodo de referencia (ER), un electrodo de Pt como contra electrodo (CE) y en el electrodo de trabajo se empleó una placa de cobre de 1 cm<sup>2</sup> como soporte de los materiales. También se empleó un electrolito de Sulfato de Sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.5 M, grado analítico, y agua desionizada. La solución fue burbujeada con N<sub>2</sub> durante 15 min antes de cada prueba, para descartar la presencia de oxígeno. Las muestras fueron sometidas a una pequeña diferencia de potencial, haciendo un barrido en un amplio intervalo de frecuencias a través de dos electrodos. Finalmente, los espectros EIS se realizaron a diferentes potenciales, entre 0.1 Hz hasta 100 kHz.

### 2.2.7 Pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno.

Las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno se llevaron a cabo en un reactor tipo batch de 200 ml de capacidad, compuesto por tres bocas: una para alimentar el gas de purga (N<sub>2</sub>), la segunda para la recirculación del sistema y la tercera conectada a la tubería que va hacia el cromatógrafo. En la Figura 3 se muestra el sistema utilizado para estas reacciones.



**Figura 3** Sistema de producción de hidrógeno utilizado durante las reacciones de fotocatálisis.

La relación utilizada para cada prueba fotocatalítica fue: 200 ml de agua desionizada y 0.2 gr de material. La solución que contenía el fotocatalizador se mantuvo en agitación durante todo el tiempo de la prueba. La lámpara empleada para la irradiación fue de tipo pluma, marca Pen Ray de 254 nm, con  $4400 \mu W cm^{-2}$  de potencia. Esta se introdujo dentro del aditamento de cuarzo ubicado en la parte superior de la tapa del reactor, lo cual evita el contacto con la solución.

Una vez realizadas las operaciones anteriores, el sistema fue purgado con nitrógeno ( $N_2$ ) hasta eliminar por completo la concentración de oxígeno en el reactor, las tuberías y la cámara de cromatógrafo, con la ayuda de una bomba. El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific modelo trace GC Ultra, con detector de conductividad térmica (TCD) y columna capilar de sílice fundida. El muestreo se realizó cada 30 minutos, durante 3 horas.

# *Capítulo III*

## *Resultados y*

### *discusión*

## Capítulo 3.- Resultados y discusión

En este apartado se presentan los resultados sobre la caracterización estructural, morfológica y fisicoquímica de cada uno de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  y  $\text{SiC}$ ), tanto los comerciales como los tratados mediante molienda mecánica y mecánica alcalina.

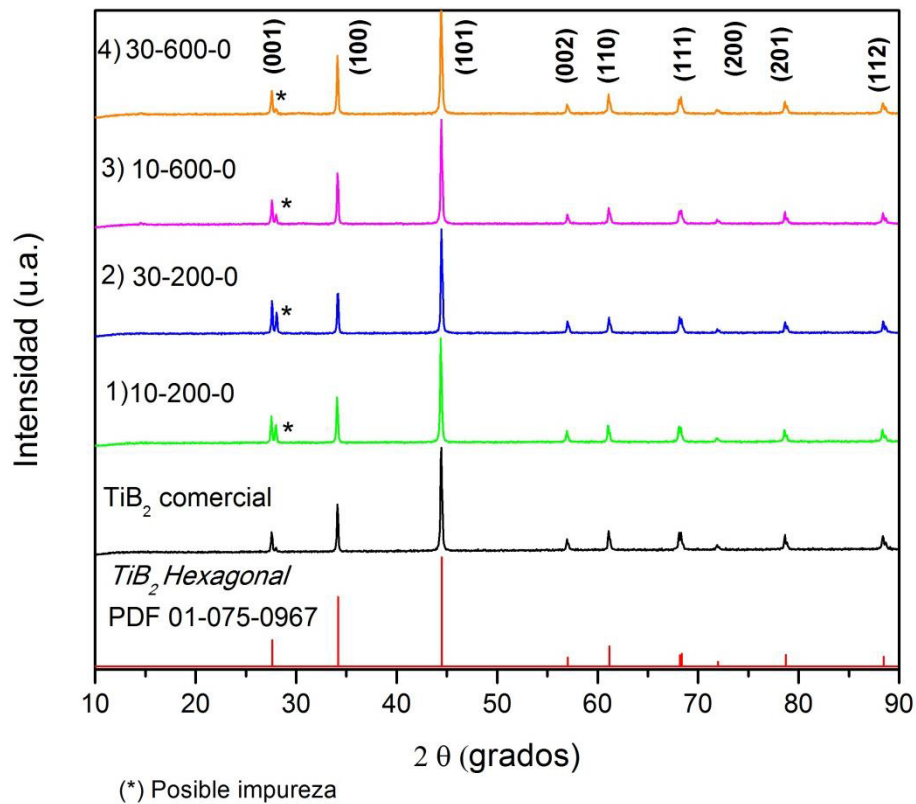
### 3.1. Análisis por difracción de rayos-X del $\text{TiB}_2$ .

Debido a que los materiales no óxidos seleccionados son materiales con alta resistencia química y mecánica, se espera que con el tratamiento de molienda mecánica y mecánica alcalina, solamente se vean afectadas sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas, manteniéndose sin cambio las propiedades estructurales.

En la Figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos-X en polvos del  $\text{TiB}_2$ , tanto del comercial como el tratado mediante molienda mecánica. Todos los picos fueron identificados y corresponden al  $\text{TiB}_2$  con estructura cristalina hexagonal (PDF 01-075-0967), cuyos picos principales se encuentran en valores de  $2\theta$  igual a  $27.6^\circ$ ,  $34.16^\circ$  y  $44.48^\circ$ , que pertenecen a los planos cristalográficos (001), (100) y (101), respectivamente.

Igualmente, en todos los difractogramas de la figura se detectó la aparición de un pico en la posición  $2\theta = 28.04^\circ$ , que aparece desde el material comercial, pero que no corresponde al  $\text{TiB}_2$ , por lo que se consideró que pudiera tratarse de alguna impureza no identificada. Este pico incrementó su

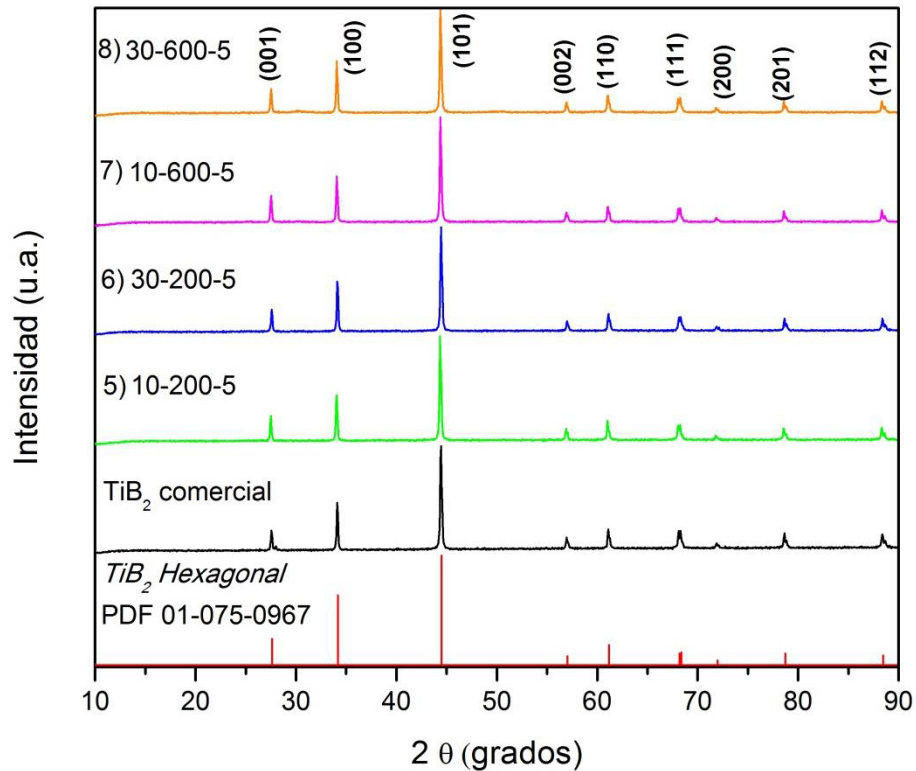
intensidad al incrementar el tiempo de molienda, pero al aumentar la velocidad de molienda nuevamente se vio la intensidad. Sin embargo, no fue posible identificarlo plenamente.



**Figura 4** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiB<sub>2</sub> comercial y en diferentes condiciones de molienda mecánica.

Por otro lado, en la Figura 5 se presentan los patrones de difracción correspondientes a los polvos de TiB<sub>2</sub> tratados mediante molienda mecánica en presencia de una solución alcalina. De acuerdo con lo observado en los difractogramas, la presencia de la impureza solamente se detectó en el material comercial, mientras que en las demás muestras no se apreció la presencia del

pico asociado a ella y solamente se apreciaron los picos correspondientes a la fase del  $\text{TiB}_2$ .

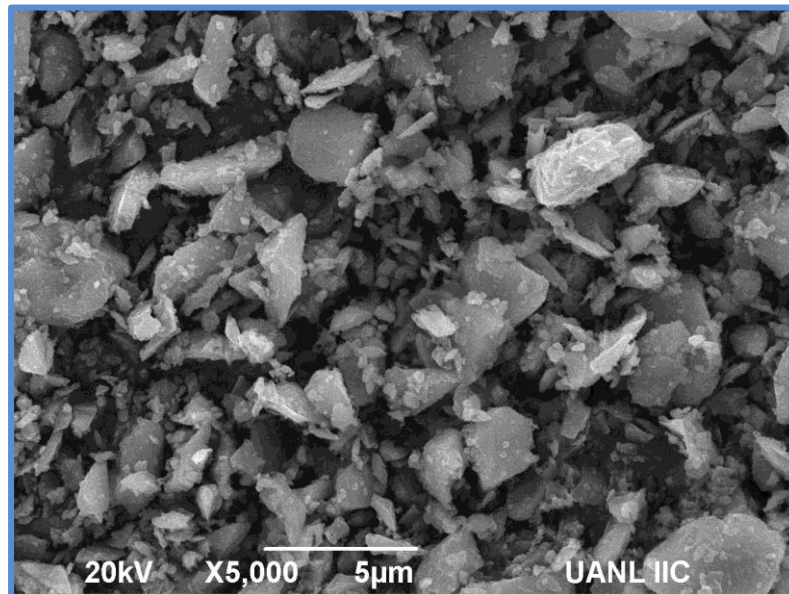


**Figura 5** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de  $\text{TiB}_2$  comercial y en diferentes condiciones de molienda mecánica y con tratamiento alcalino.

De acuerdo con los resultados de rayos-X, se puede decir que el  $\text{TiB}_2$  no se ve afectado en su estructura cristalina por los tratamientos de molienda mecánica realizados. Aunque se detectó un pico que no corresponde a la fase del  $\text{TiB}_2$ , se determinó que es una impureza no identificada que está en pequeña proporción y proviene desde el óxido comercial.

### 3.2. Morfología del $\text{TiB}_2$ .

En la Figura 6 se muestra la micrografía correspondiente al  $\text{TiB}_2$  comercial, donde se puede apreciar que este material presenta en su mayoría partículas con morfología irregular y de diversos tamaños, encontrando algunas partículas hasta de 5 micras.

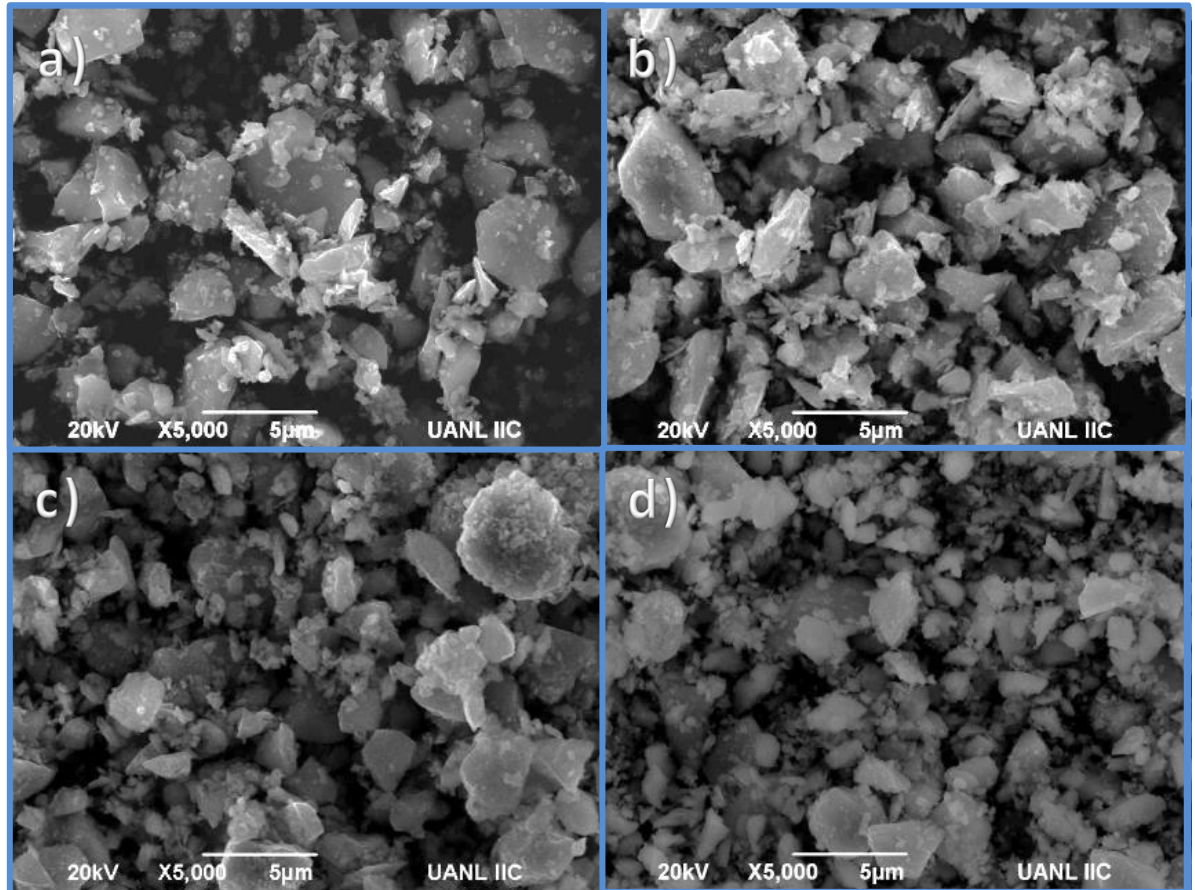


**Figura 6** Micrográficas obtenidas por MEB de  $\text{TiB}_2$  comercial.

Este material, al ser tratado mediante molienda mecánica, sufrió una disminución considerable en el tamaño de sus partículas, Figura 7. Se aprecia que, al aumentar el tiempo y la velocidad de molienda, el tamaño de las partículas disminuye; este comportamiento se acentúa en las muestras tratadas



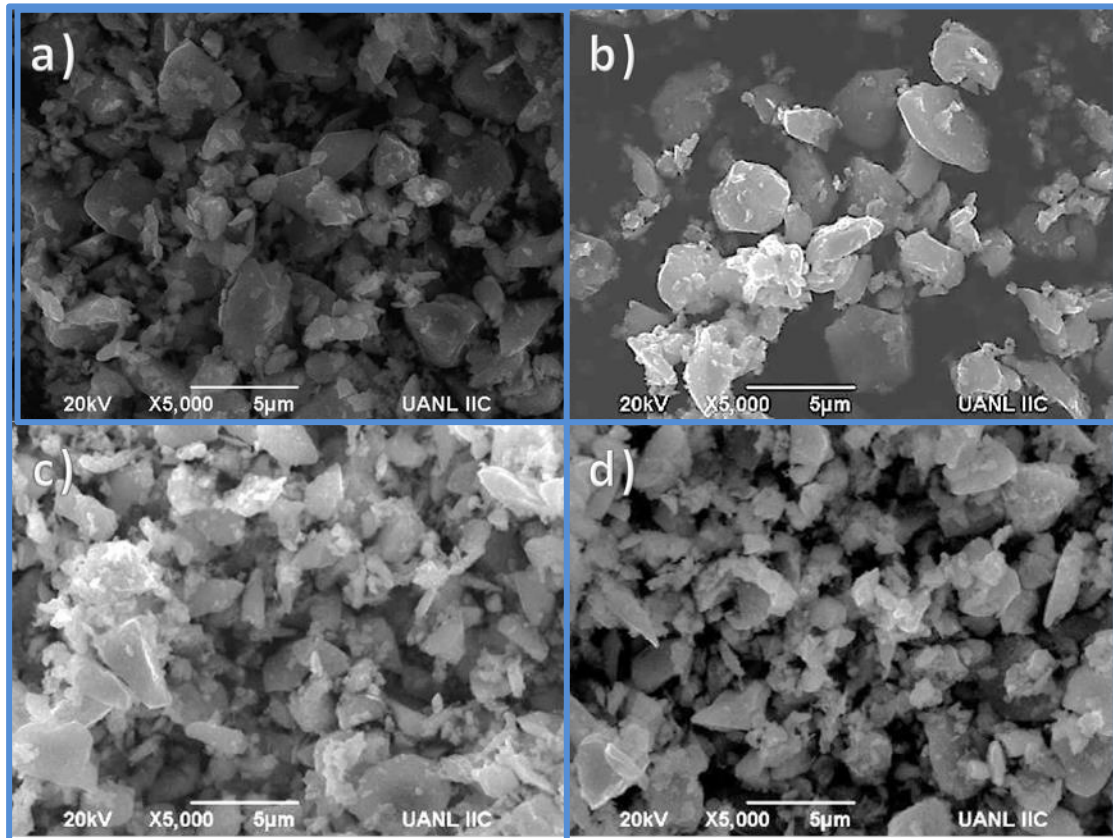
a mayor velocidad de molienda, 600 RPM, obteniendo tamaños menores que 1 micra.



**Figura 7** Micrografías obtenidas por MEB de  $\text{TiB}_2$  a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0) y d) Exp 4 (30-600-0).

Por otro lado, cuando el  $\text{TiB}_2$  fue tratado mediante molienda mecánica alcalina, se presentó aglomeración en las partículas, y ésta fue mayor conforme la velocidad de molienda aumentó, Figura 8. Se asume que este comportamiento se debe a la carga electrostática que se está presentando en la

superficie de las partículas, a causa de la fricción entre ellas durante la molienda y a la presencia de la solución alcalina.



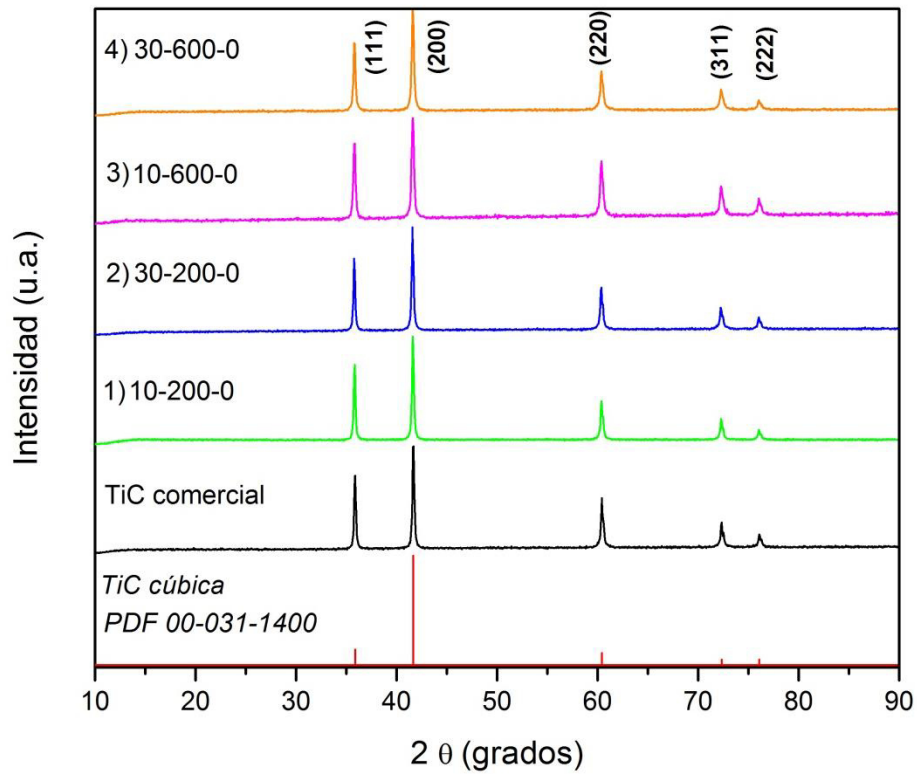
**Figura 8** Micrografías obtenidas por MEB de  $\text{TiB}_2$  a las diferentes condiciones de molienda mecánico-alkalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5), d) Exp 8 (30-600-5).

En general, la morfología de las partículas se vio afectada por el proceso de molienda y, aunque se tuvieron tamaño de partícula más pequeños durante la molienda mecánica alcalina, se presentó el fenómeno de aglomeración de las mismas, causando en algunas partículas un incremento en el tamaño. Esta

situación probablemente afectará la actividad del material en las pruebas fotocatalíticas.

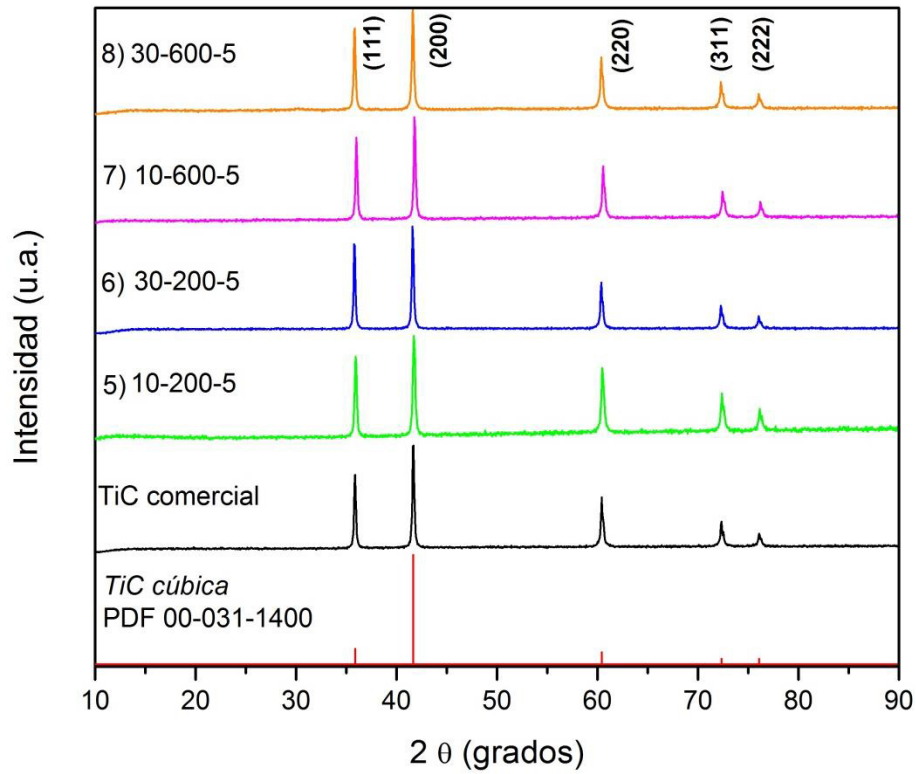
### **3.3 Análisis por difracción de rayos-X del TiC.**

Por otra parte, en la Figura 9 se muestran los resultados de difracción de rayos-X en polvos del TiC comercial y de los materiales tratados con molienda mecánica. Todos los materiales presentaron muy buena cristalinidad y sus picos fueron claramente identificados, correspondiendo a la fase cúbica del TiC (PDF 00-031-1400).



**Figura 9** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiC comercial y tratados en diferentes condiciones de molienda mecánica.

Una situación similar se observó en todos los difractogramas de los materiales TiC tratados mediante molienda mecánica alcalina, donde se aprecia que no se presentó ningún cambio en los patrones de DRX de los materiales tratados. Ver Figura 10.



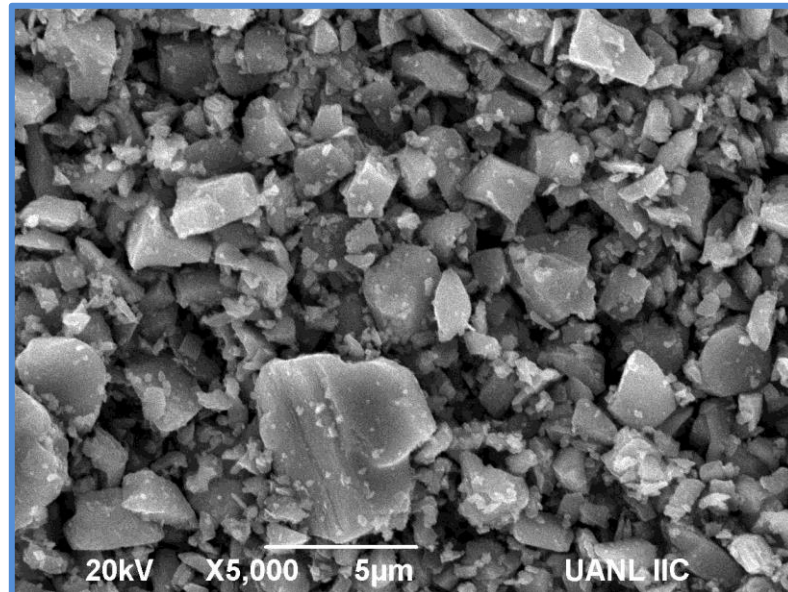
**Figura 10** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiC comercial y a diferentes condiciones de molienda mecánica y con tratamiento alcalino.

Este resultado permite asumir que el material es inerte al tratamiento de molienda mecánica, manteniendo intacta su cristalinidad y su estructura cristalina.

### 3.4 Morfología del TiC.

En la Figura 11 se presenta la micrografía correspondiente al TiC comercial. En ella se puede observar que la morfología del material es

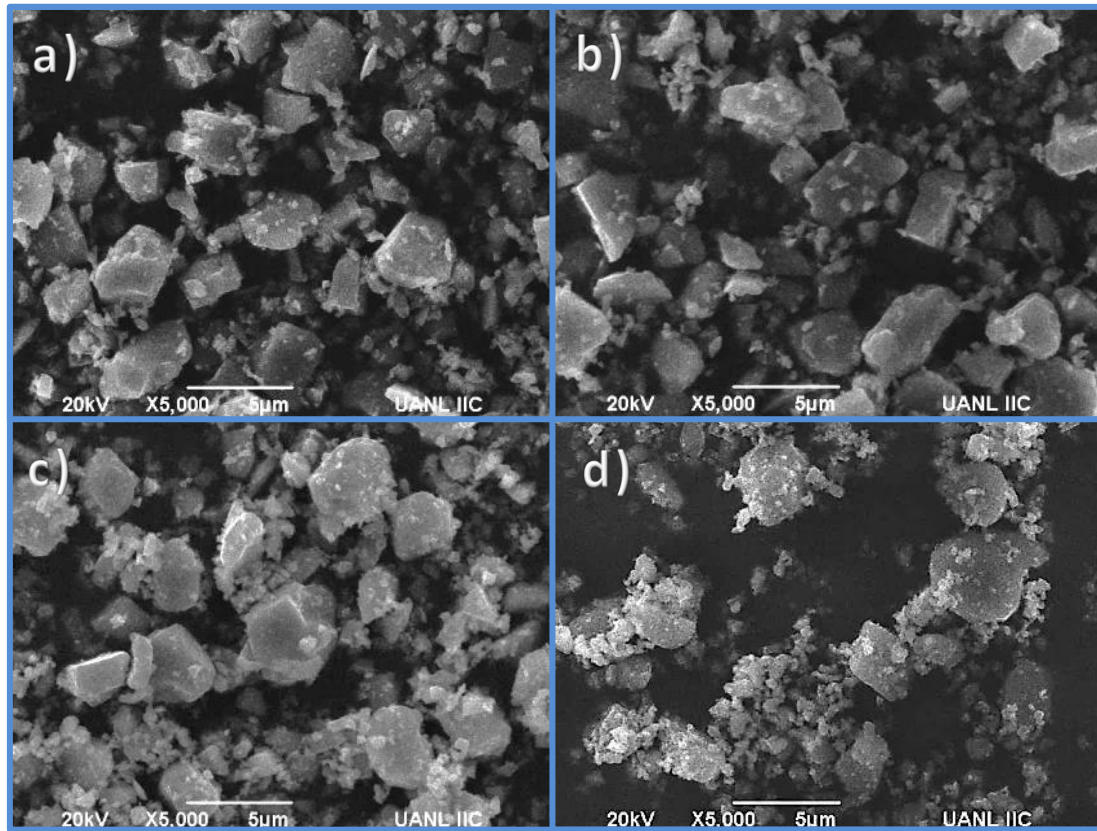
homogénea, conformada en su mayoría por partículas con tamaños menores que 2 micras.



**Figura 11** Micrografías obtenidas por MEB de TiC comercial.

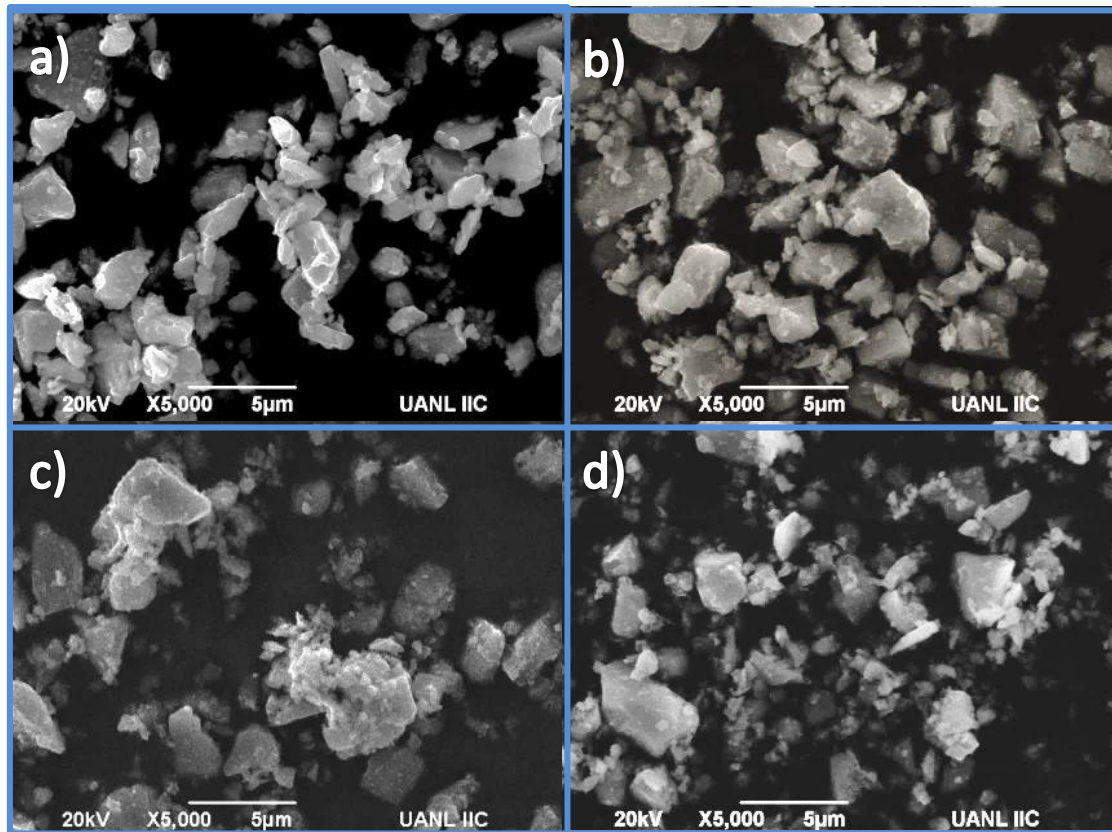
De igual forma, en la Figura 12 se presentan las micrografías pertenecientes a las muestras tratadas con molienda mecánica, a 200 y 600 RPM. Se puede apreciar, que a medida que se incrementan el tiempo y la velocidad de molienda a 600 RPM, el tamaño de partícula disminuye, presentando tamaños menores que 1 micra, tal como se observa en las Figuras 12 c y 12 d.





**Figura 12** Micrografías obtenidas por MEB de TiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0) y d) Exp 4 (30-600-0).

Asimismo, al tratar el TiC con molienda mecánica alcalina, se encontró que el material sufre aglomeración debido a la carga electrostática generada durante el proceso de molienda. Esto provoca que las partículas incrementen su tamaño, alcanzando valores cercanos a 2 micras, Figura 13.



**Figura 13** Micrografías obtenidas por MEB de TiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5) y d) Exp 8 (30-600-5).

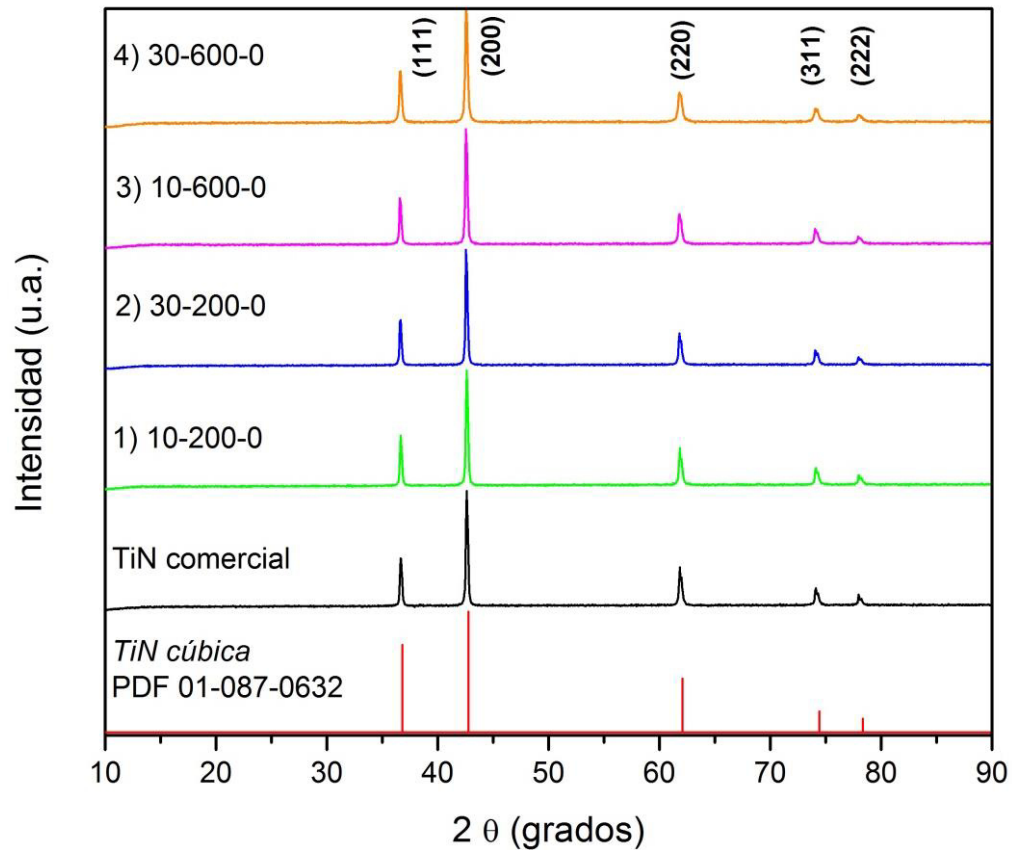
En este caso, el TiC al ser tratado mediante molienda mecánica y molienda mecánica alcalina, presenta algunas variaciones importantes, con respecto a su morfología y tamaño de partícula. Este hecho permitirá que el material muestre una actividad fotocatalítica distinta a la del material comercial.

### 3.5 Análisis por difracción de rayos-X del TiN.

Por otra parte, el análisis por DRX del TiN mostró la presencia de la fase cúbica (PDF 01-087-0632), ver Figura 14, cuyos picos principales aparecen en

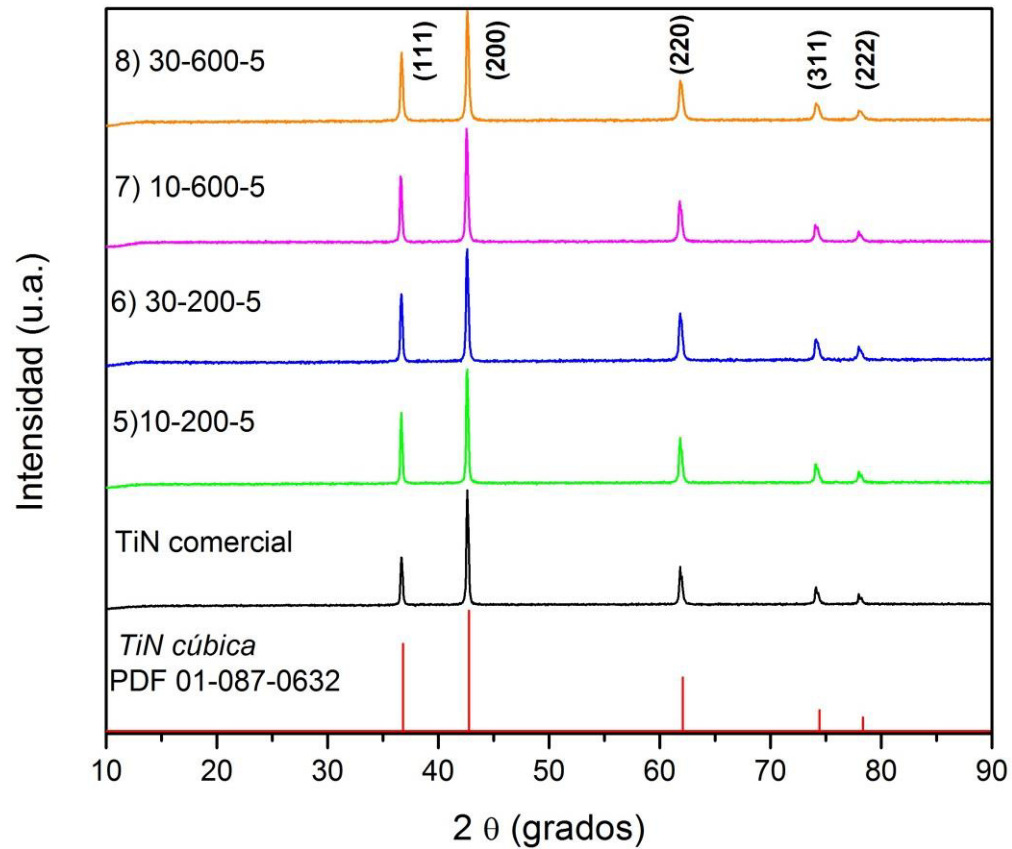


36.81° 42.77° y 62.08°, en  $2\theta$ , correspondiendo a los planos (111), (200) y (220), respectivamente. No se aprecian cambios significativos en la cristalinidad del material.



**Figura 14** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiN comercial y tratados en diferentes condiciones de molienda mecánica.

Asimismo, en la Figura 15 se presentan los patrones de DRX de los materiales tratados con molienda mecánica alcalina, donde se pueden apreciar que éstos mantienen su estructura cristalina, exhibiendo una buena cristalinidad.

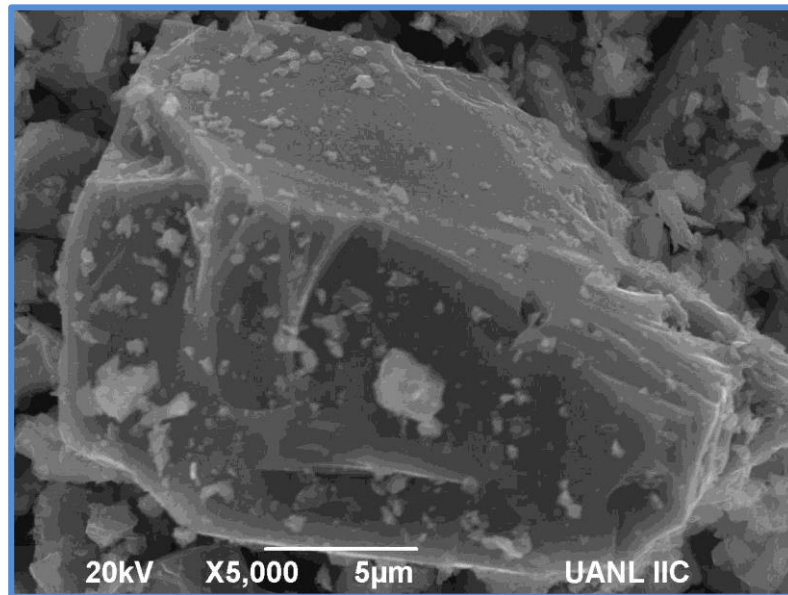


**Figura 15** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de TiN comercial y en diferentes condiciones de molienda mecánica-alcálico.

De esta forma, los resultados de DRX permitieron corroborar que el TiN comercial no sufre cambios estructurales por el tratamiento mecánico alcalino al que fue sometido.

### 3.6 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de TiN.

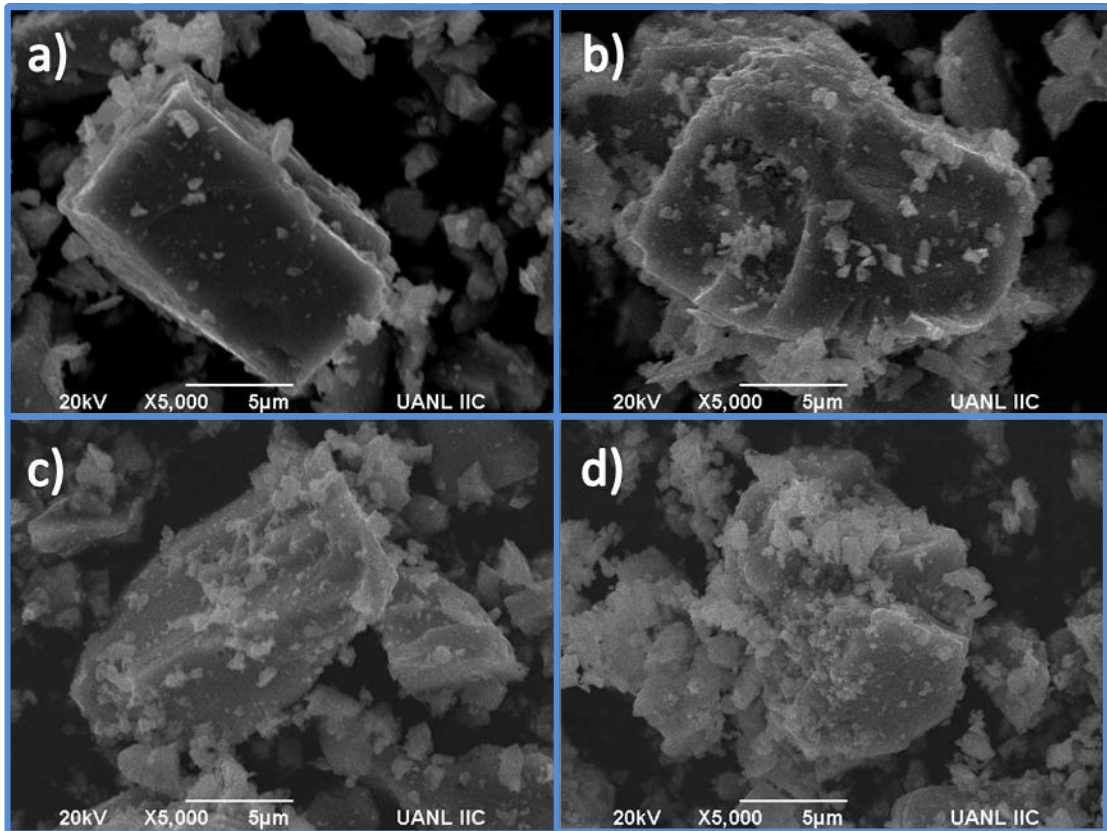
En la Figura 16 se exhibe la micrografía correspondiente al TiN comercial, el que presenta partículas de morfología rectangular, de diferentes tamaños, alcanzando algunas partículas tamaños de hasta 20 micras.



**Figura 16** Micrografía obtenidas por MEB de TiN comercial.

De igual manera, al tratar el TiN bajo diferentes condiciones de molienda mecánica, se observa que las partículas mantienen la morfología rectangular inicial. Sin embargo, su tamaño disminuye conforme aumenta la velocidad de

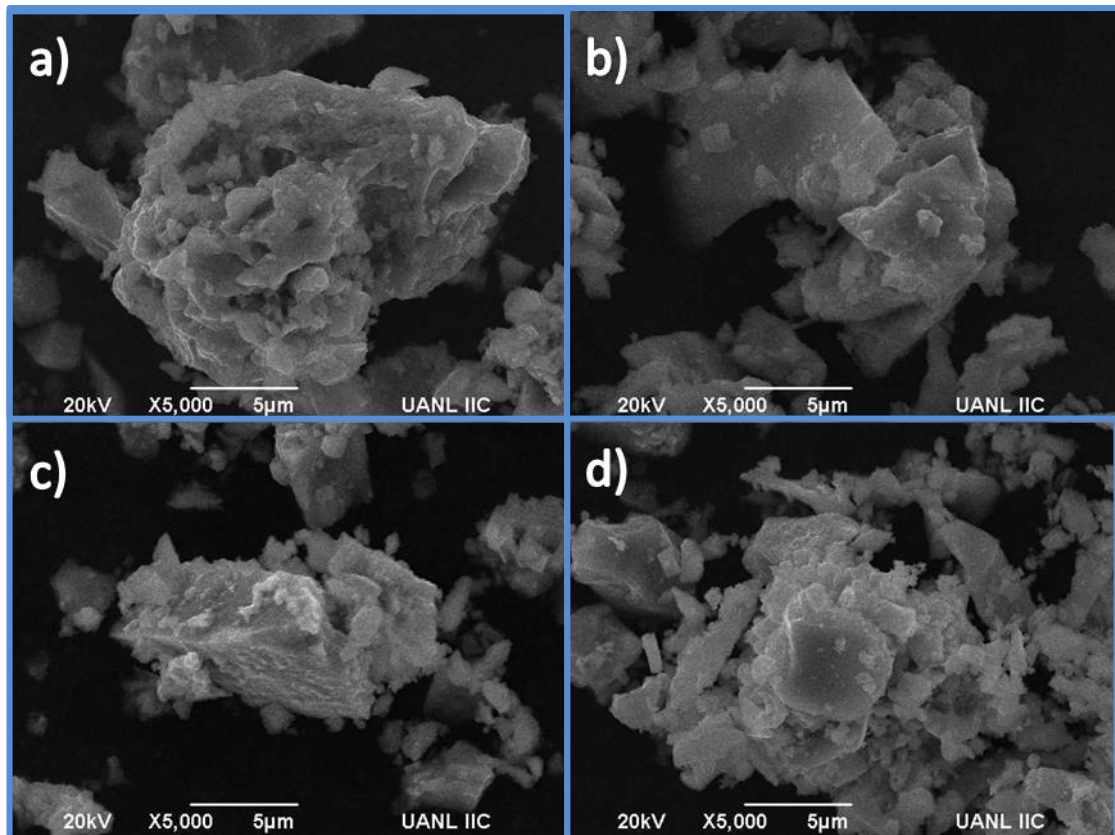
molienda, alcanzando tamaños menores que 10 micras, ver Figura 17. Incluso, en algunas micrografías se aprecian partículas con tamaño inferior a las 5 micras (Figuras 17 c y d).



**Figura 17** Micrografías obtenidas por MEB de TiN a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0) y d) Exp 4 (30-600-0).

Por otro lado, cuando el TiN fue tratado mediante molienda mecánica alcalina se observó que las partículas presentan morfología variada y su tamaño se ve disminuido conforme aumenta la velocidad de molienda. Sin embargo, se presenta una mayor carga electrostática debido al proceso de fricción generado durante la molienda mecánica alcalina, provocando

aglomeración entre las partículas. Esta aglomeración se ve incrementada conforme aumenta la velocidad de molienda, tal como se aprecia en la Figura 18.

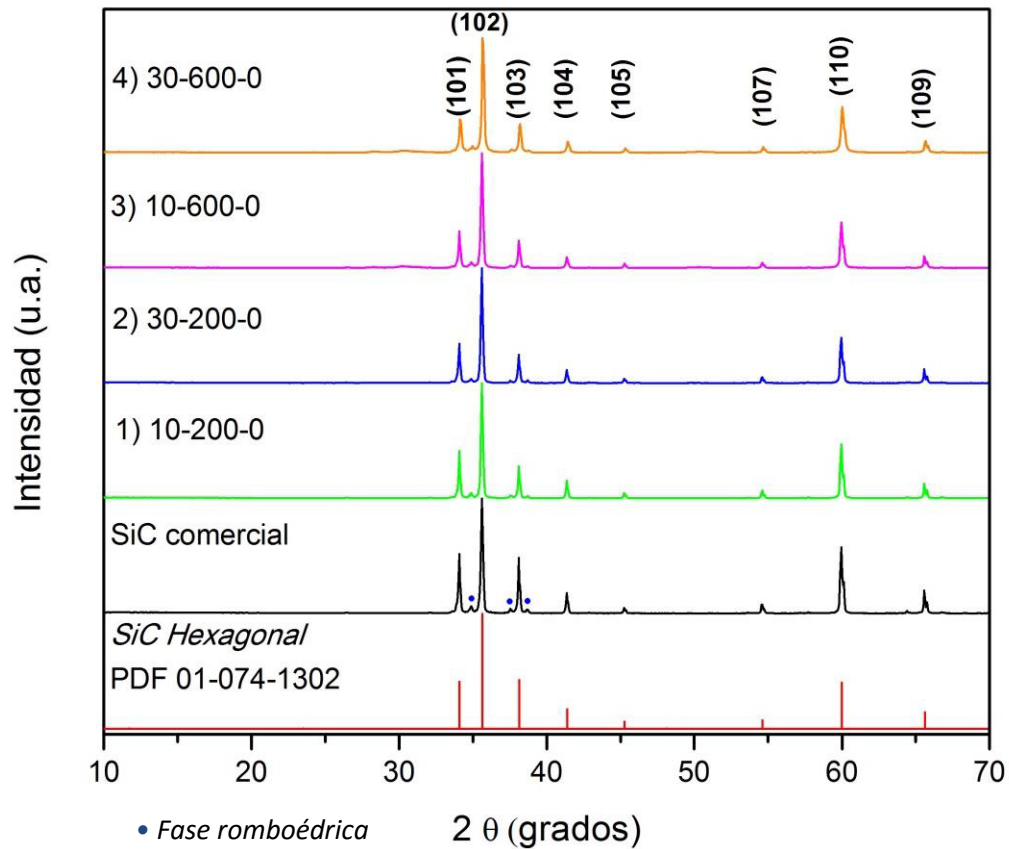


**Figura 18** Micrografías obtenidas por MEB de TiN a las diferentes condiciones de molienda mecánico alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5) y d) Exp 8 (30-600-5).

De acuerdo con este resultado, las partículas de TiN después de la molienda mecánica disminuyen su tamaño de manera considerable, con lo cual se esperaría que pudieran presentar un valor de área superficial alto. Sin embargo, la aglomeración que se presenta al final del proceso de molienda alcalina, puede ser un factor negativo que perjudique la actividad del material.

### 3.7 Análisis por difracción de rayos-X del SiC.

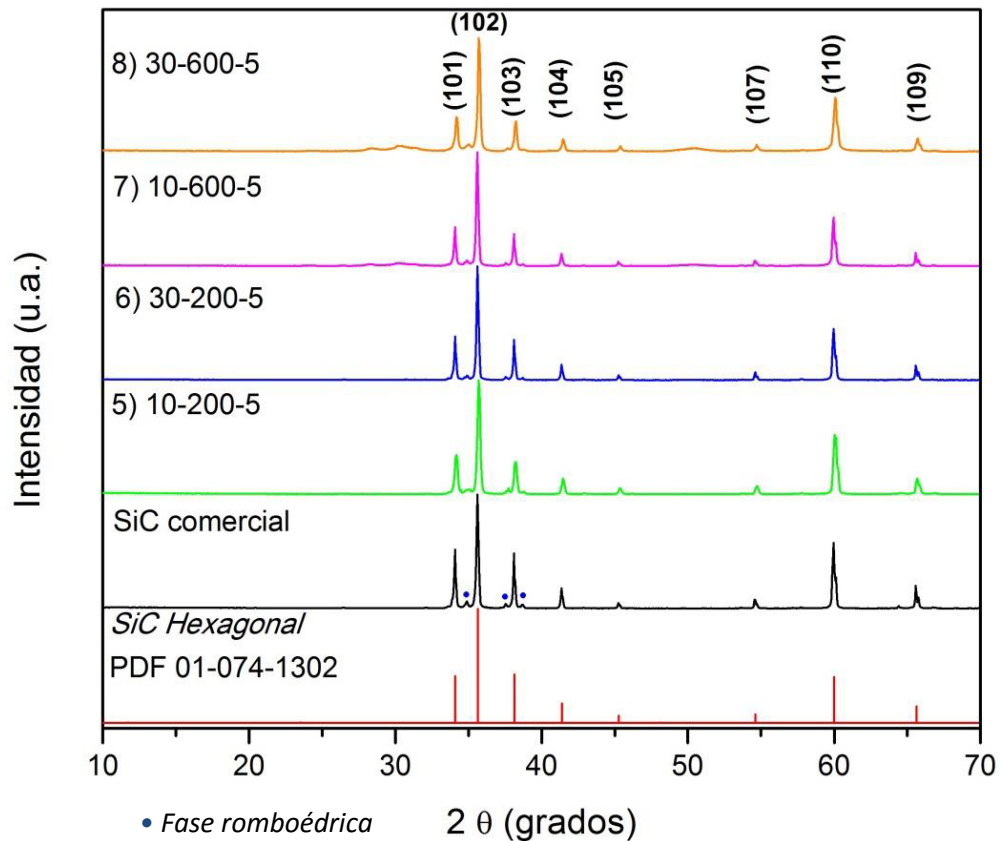
El patrón de DRX del SiC comercial y de éste tratado mediante molienda mecánica de la Figura 19, muestran que la fase principal detectada es el SiC hexagonal (PDF 01-074-1302). Siendo los planos principales (101), (102) y (103) los que aparecen en  $34^\circ$ ,  $36^\circ$  y  $38^\circ$ , en  $2\theta$ , respectivamente. Asimismo, se puede observar la presencia de pequeños picos correspondientes a la fase romboédrica del SiC (JCPDS 01-073-1662). Este resultado es el esperado, ya que comúnmente el SiC comercial está compuesto por dos polimorfos, el hexagonal y el romboédrico, siendo el de mayor proporción el de la fase hexagonal.



**Figura 19** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de SiC comercial y tratados a diferentes condiciones de molienda mecánica.

Por otra parte, al igual que los casos anteriores, el tratamiento mecánico-alcalino no modificó la estructura del material. En la Figura 20 se pueden apreciar los patrones de DRX del SiC tratado mediante molienda mecánica alcalina, observando que mantienen picos bien definidos y cristalinos.



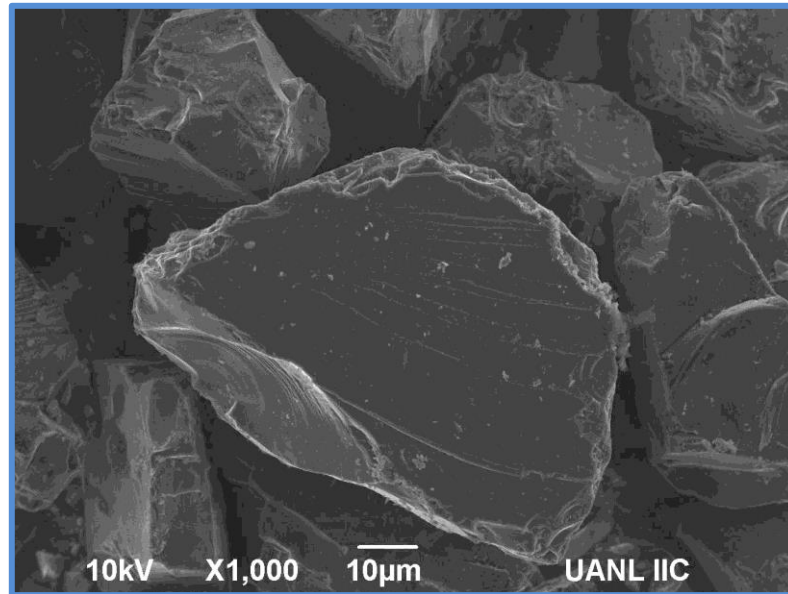


**Figura 20** Patrones de difracción de rayos-X en polvos de SiC comercial y a diferentes condiciones de molienda mecánica y con tratamiento alcalino.

### 3.8 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) de SiC.

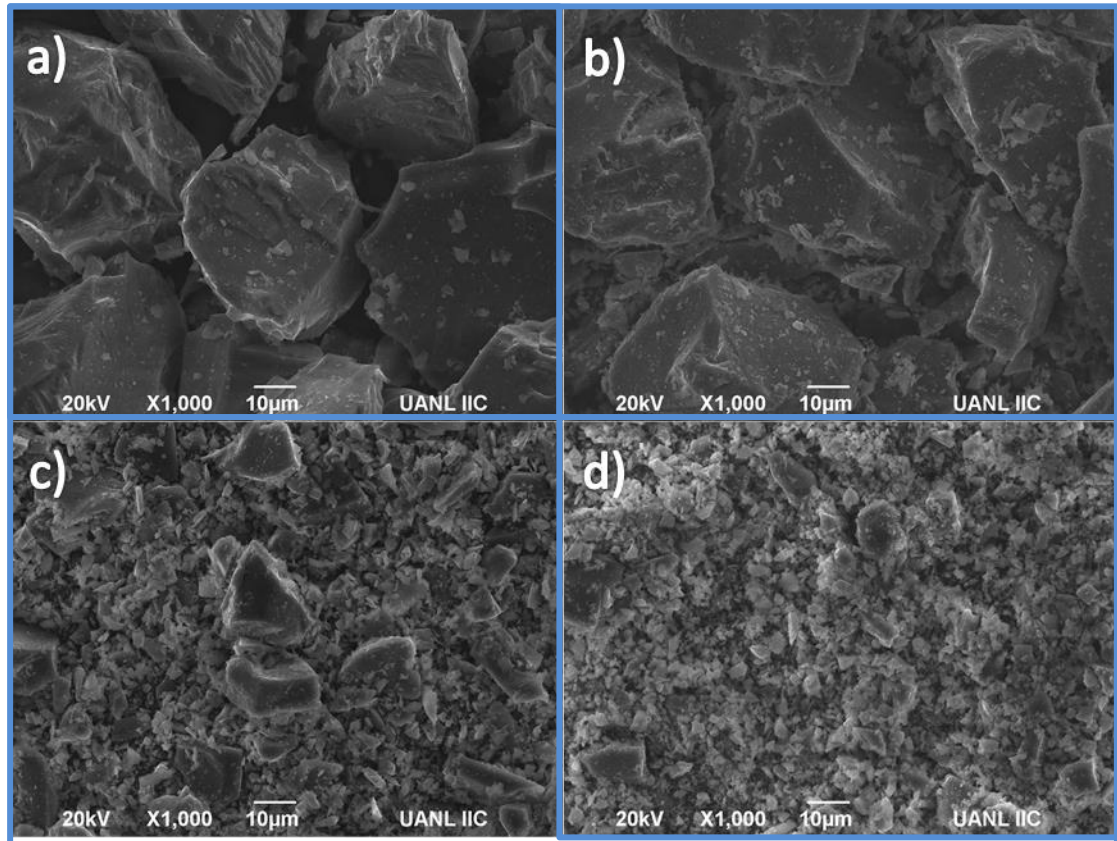
El carburo de silicio comercial empleado en este trabajo presentó partículas con morfología variada, de superficie lisa y presentando tamaños de alrededor de 50 micras, tal como se observa en la Figura 21.





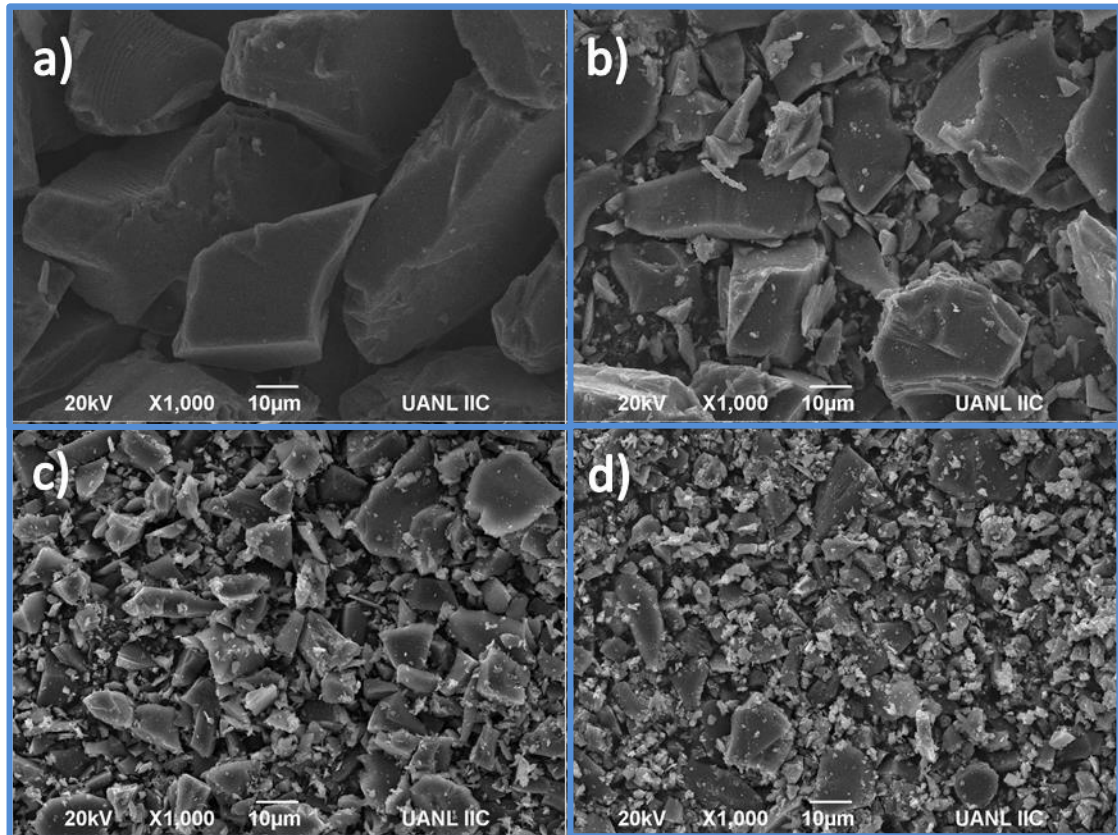
**Figura 21** Micrografía obtenidas por MEB de SiC comercial.

Por otro lado, en la Figura 22 se muestran las micrografías correspondientes a las muestras tratadas con molienda mecánica. En éstas se puede observar que las partículas comienzan a fracturarse durante el proceso de molienda, con lo que se obtienen partículas con tamaño más pequeño y con diferente morfología, logrando alcanzar tamaños menores que las 10 micras. Ver Figura 22 d.



**Figura 22** Micrografías obtenidas por MEB de SiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica. a) Exp 1 (10-200-0), b) Exp 2 (30-200-0), c) Exp 3 (10-600-0), d) Exp 4 (30-600-0).

Del mismo modo, cuando el SiC comercial se sometió a la molienda mecánica alcalina (Figura 23), se observó el rompimiento de las partículas logrando tamaños por debajo de las 10 micras, presentando una morfología variada. Este cambio se ve más claramente acentuado en la muestra tratada con molienda mecánica alcalina, a 600 revoluciones por minuto.

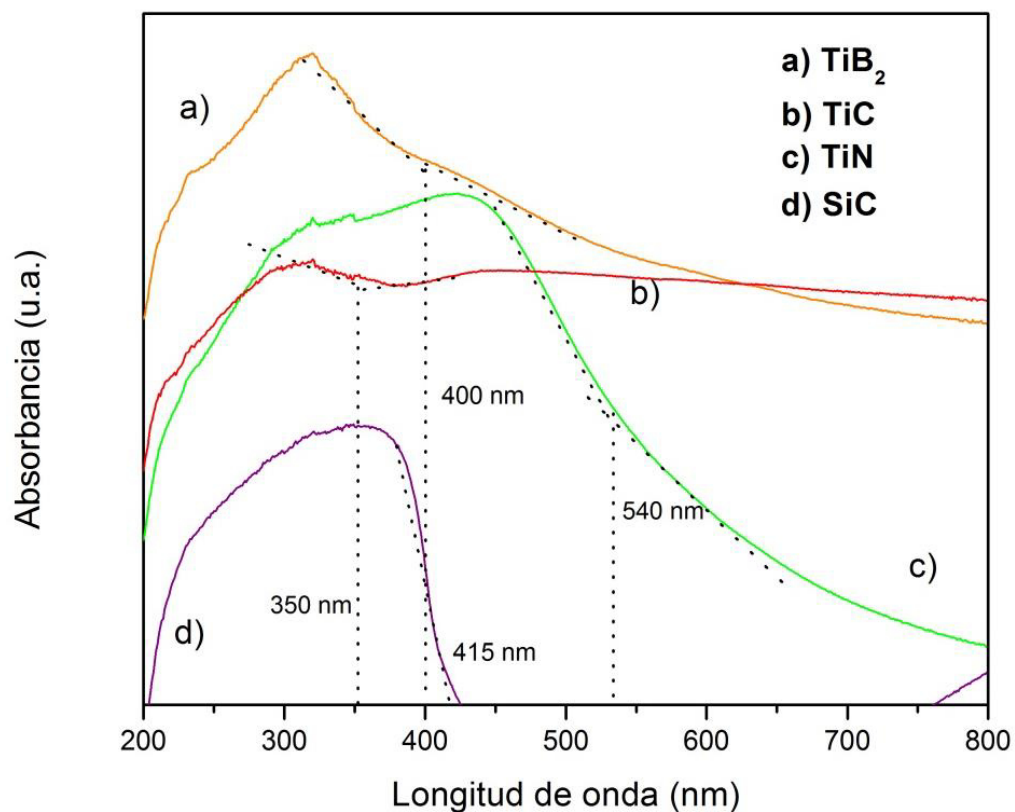


**Figura 23** Micrografías obtenidas por MEB de SiC a las diferentes condiciones de molienda mecánica alcalina. a) Exp 5 (10-200-5), b) Exp 6 (30-200-5), c) Exp 7 (10-600-5) y d) Exp 8 (30-600-5).

Con este resultado, es posible inferir que el SiC, tratado mediante molienda mecánica y molienda mecánica alcalina, tendrá una mayor área superficial, y se podría esperar que su comportamiento fotocatalítico en la producción de hidrógeno sea muy diferente al del material comercial. .

### 3.9 Determinación del valor de ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ , $\text{TiC}$ , $\text{TiN}$ y $\text{SiC}$ ).

Los valores de energía de banda prohibida de cada uno de los materiales no óxidos ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  y  $\text{SiC}$ ) utilizados en este trabajo, se obtuvieron a partir de los espectros de absorción por espectroscopía de reflectancia difusa. A partir de estas curvas se determinó la longitud de onda, tomando como base la intersección de las pendientes pronunciadas en cada una de las curvas, tal como se muestra en la Figura 24.



**Figura 24** Gráfica de absorción de los materiales comerciales evaluados.

Los valores de longitud de onda obtenidos para cada uno de los materiales fueron empleados en la Ecuación 1, con lo que se determinó su respectivo valor de  $E_g$ , encontrando que todos estos materiales presentaron valores por encima de 3.0 eV, con excepción del TiN, cuyo valor es de 2.3 eV, ver Tabla 4. Igualmente, en esta tabla se presentan los valores de los materiales tratados por molienda mecánica y molienda mecánica alcalina, donde se observa que en todos los casos se presenta una variación de 0.2 eV entre los valores de  $E_g$ , con excepción del TiN, cuya variación es de 0.6 eV.

**Tabla 4.** Valores de energía de banda prohibida

# Exp. y condiciones de molienda	Banda prohibida $E_g$ (eV)			
	TiB <sub>2</sub>	TiC	TiN	SiC
Comercial	3.1	3.6	2.3	3.0
1 (10-200-0)	3.3	3.4	2.1	2.9
2 (30-200-0)	3.3	3.5	2.1	2.9
3 (10-600-0)	3.2	3.4	2.1	2.8
4 (30-600-0)	3.4	3.3	2.1	2.8
5 (10-200-5)	3.2	3.3	1.8	2.9
6 (30-200-5)	3.2	3.3	1.7	2.9
7 (10-600-5)	3.2	3.4	1.7	2.9
8 (30-600-5)	3.3	3.5	1.9	2.8

De acuerdo con los valores de  $E_g$  obtenidos, estos materiales no óxidos presentarán su mejor actividad bajo luz UV, con excepción del TiN que presentará su mejor actividad bajo luz visible. De igual manera, el SiC podría

presentar actividad en la región de luz visible, debido a que su valor de  $E_g$  se encuentra en los límites de la región UV-visible.

### 3.10 Determinación de la distribución de tamaño de partícula

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la distribución del tamaño de partícula para cada uno de los materiales no óxidos comerciales y tratados mediante molienda mecánica y mecánica alcalina.

**Tabla 5.** Valores distribución de tamaño de partícula

# Exp. y condiciones de molienda	Valores promedio de la distribución de tamaño de partícula (nm)			
	TiB <sub>2</sub>	TiC	TiN	SiC
Comercial	365	200	175	245
1 (10-200-0)	315	182	160	220
2 (30-200-0)	260	175	150	210
3 (10-600-0)	190	163	160	190
4 (30-600-0)	200	164	140	80
5 (10-200-5)	230	216	230	130
6 (30-200-5)	240	222	180	260
7 (10-600-5)	240	203	190	240
8 (30-600-5)	230	233	200	295

De acuerdo con los resultados obtenidos y mostrados en la tabla anterior, se aprecia que el tratamiento con molienda mecánica provocó la disminución del tamaño de partícula; aunque, en general, se mantiene el mismo orden de magnitud, con excepción del SiC, que disminuyó en un orden de magnitud su tamaño. Sin embargo, también se observó que al agregar la solución alcalina (experimentos 5-8), las partículas tienden a aglomerarse, por lo que se aprecia un incremento en el tamaño. Esto corrobora lo observado en las micrografías del análisis por MEB para las muestras tratadas con molienda mecánica alcalina, donde se observó claramente la aglomeración de algunas de las partículas en todas las muestras.

### 3.11 Determinación del área superficial ( $S_{BET}$ ) de los materiales.

Para todos los materiales estudiados en este trabajo, se llevó a cabo el análisis del área superficial por el método BET, encontrando que los materiales analizados presentan un área superficial no mayor que 20 m<sup>2</sup>/g. Se aprecia que se sigue manteniendo, en general, el mismo orden de magnitud, con excepción del TiB<sub>2</sub>, que presentó el valor de área superficial más alto. Ver Tabla 6.



**Tabla 6.** Valores área superficial de cada material

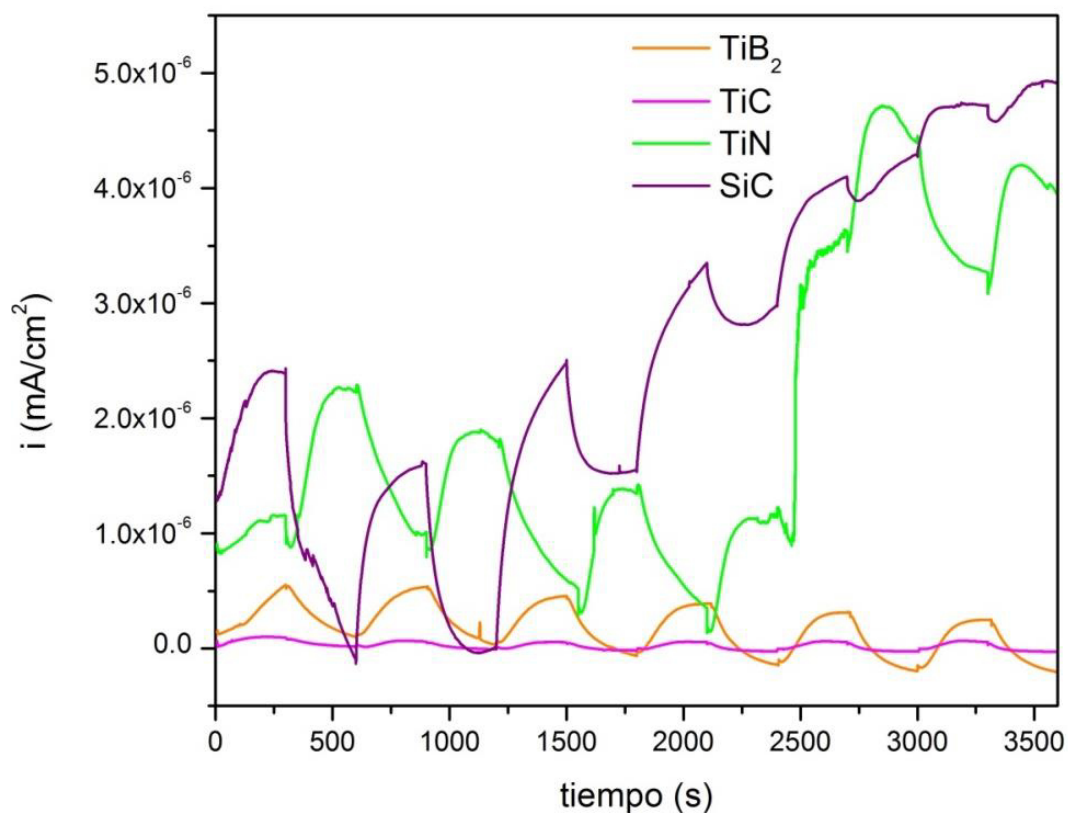
# Exp. y condiciones de molienda	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)			
	TiB <sub>2</sub>	TiC	TiN	SiC
Comercial	11	5	4	3
1 (10-200-0)	5	6	4	5
2 (30-200-0)	5	6	9	5
3 (10-600-0)	6	7	8	5
4 (30-600-0)	7	8	5	7
5 (10-200-5)	8	13	4	5
6 (30-200-5)	13	8	9	5
7 (10-600-5)	20	8	5	5
8 (30-600-5)	20	9	11	7

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla anterior, se puede concluir que el proceso de molienda mecánica y molienda mecánica alcalina no influyó considerablemente en el incremento del área superficial. Esto debido principalmente a que después del proceso de molienda mecánica alcalina, el material tiende a aglomerarse. Aunado a que la estabilidad en los enlaces químicos de estos compuestos les permite tener propiedades mecánicas que les otorgan una alta resistencia al desgaste, es por eso que no hay cambios drásticos en este parámetro en general. En este caso, se puede inferir que el área superficial específica no será un factor relevante en la actividad fotocatalítica de cada uno de los materiales a evaluar.

## 3.12 Caracterización electroquímica.

### 3.12.1 Cronoamperometría

La Figura 25 corresponde a las pruebas on-off de cronoamperometría, realizadas para cada uno de los materiales no óxidos comerciales ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  y  $\text{SiC}$ ), donde fue posible determinar la cantidad de fotocorriente generada por cada uno de los materiales estudiados. En esta figura se puede observar que los materiales  $\text{TiN}$  y  $\text{SiC}$  presentan un mayor paso de fotocorriente generada cuando el electrodo es iluminado (on) con luz solar simulada; sin embargo, se observa una inestabilidad en las curvas. Después, cuando deja de ser irradiado (off), se observa que la corriente cae lentamente, ya que el material, al dejar de ser excitado, presenta una mayor resistencia al flujo de corriente, debido a que el electrón fluye de manera lenta. Por otro lado, los materiales  $\text{TiB}_2$  y  $\text{TiC}$  presentaron una mayor resistencia al flujo de corriente, inclusive cuando les es aplicada luz solar simulada.



**Figura 25** Cronoamperometrías correspondientes los materiales no óxidos comerciales: a)  $\text{TiB}_2$ , b)  $\text{TiC}$ , c)  $\text{TiN}$  y d)  $\text{SiC}$ .

Con base en los resultados obtenidos, el  $\text{TiN}$  y el  $\text{SiC}$ , son los materiales semiconductores comerciales que presentarán la mejor actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno. Sin embargo, la inestabilidad de las curvas puede provocar que la actividad se vea disminuida durante el proceso fotocatalítico.

### 3.13 Determinación de la estructura de bandas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), fue posible determinar experimentalmente la posición de las bandas de valencia y conducción de cada uno de los materiales comerciales estudiados. Con ello se logró conocer la factibilidad de los materiales para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno en los procesos fotoinducidos. En la Figura 26, se observan los espectros de impedancia (nyquist) de los materiales comerciales analizados en intervalos de potencial de -1.0 a -0.1 V.

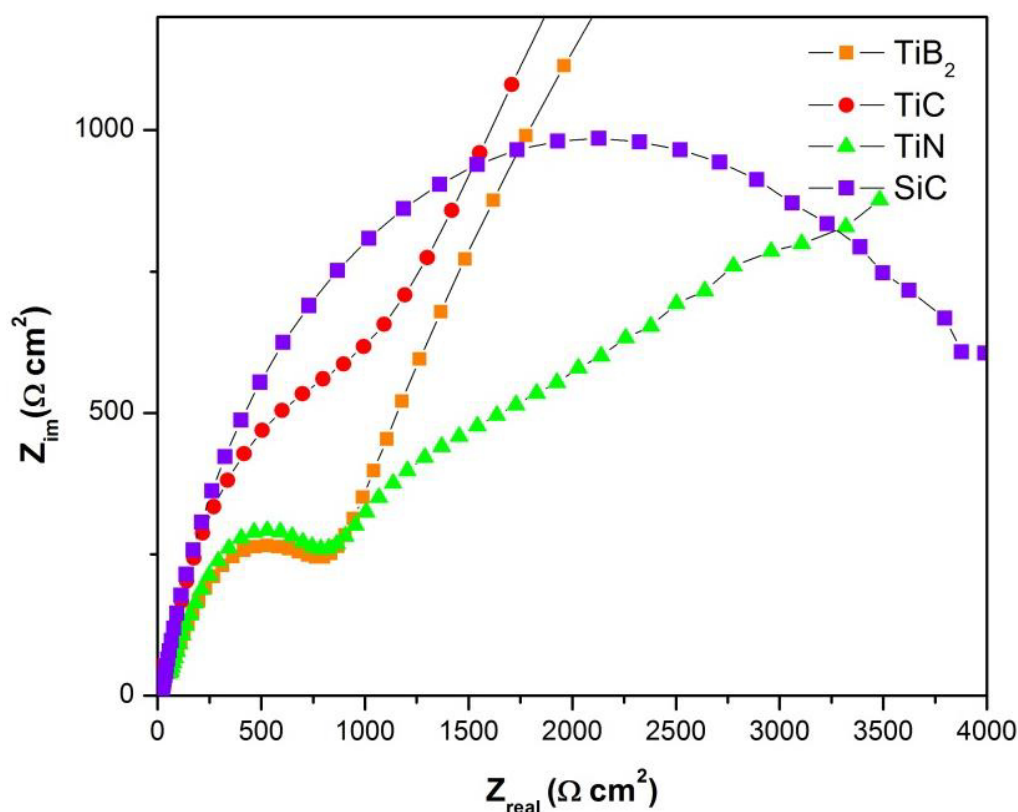
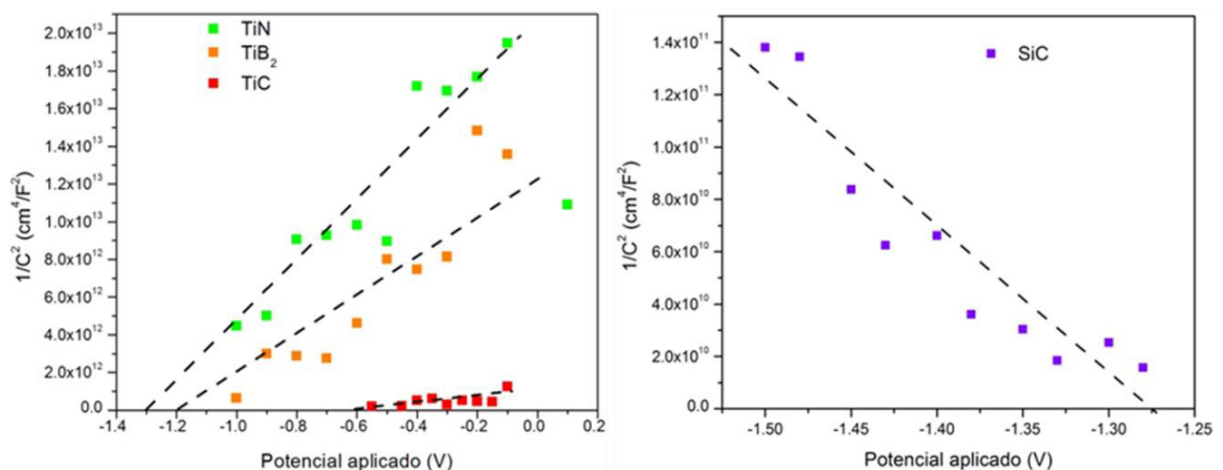


Figura 26 Diagramas de Nyquist de  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  y  $\text{SiC}$ .

En esta figura se aprecia la resistividad que presenta cada material para la transferencia de carga. En el caso del SiC, se observa que presenta la mayor resistividad, mientras que el  $\text{TiB}_2$  y el TiN muestran la menor resistividad. Es decir, habrá una mayor transferencia de electrones por parte de estos dos materiales, con lo que podemos inferir que presentarán una mejor actividad al ser fotoirradiados.

Por otra parte, con los datos obtenidos de los diagramas de Nyquist se elaboraron los gráficos de Mott-Schottky, con los que fue posible determinar el potencial de banda plana para cada material comercial. Debido a que el SiC es un semiconductor tipo p y los materiales  $\text{TiB}_2$ , TiC y TiN son semiconductores tipo n, éstos fueron graficados de manera separada, con la finalidad de observar claramente la tendencia de la curva, en función del potencial aplicado. Ver Figura 27.



**Figura 27** Diagramas de Mott-Schottky de los materiales no óxidos comerciales: a)  $\text{TiB}_2$ , TiC y TiN, y b) SiC, obtenidos a diferentes potenciales.

De acuerdo con lo observado en esta figura, se puede apreciar que la pendiente de la curva es positiva para los materiales TiB<sub>2</sub>, TiC y TiN, y es negativa para el SiC, corroborando su naturaleza de semiconductores tipo n y tipo p, respectivamente. Asimismo, esta pendiente es extrapolada hasta la intersección con el eje del potencial aplicado, con lo que se determina el potencial de banda plana.

Los valores de potencial de banda plana obtenidos de los gráficos de Mott-Shottky fue de -1.2 V para TiB<sub>2</sub>, -0.6 V para TiC, -1.3 V para TiN y -1.28 para el SiC con respecto al electrodo de referencia (Ag/AgCl), por lo que fue necesario realizar la conversión hacia valores del electrodo normal de hidrógeno (NHE) a pH 0, a partir de la ecuación de Nernst [65].

$$E_{\text{ENH}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059\text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$$

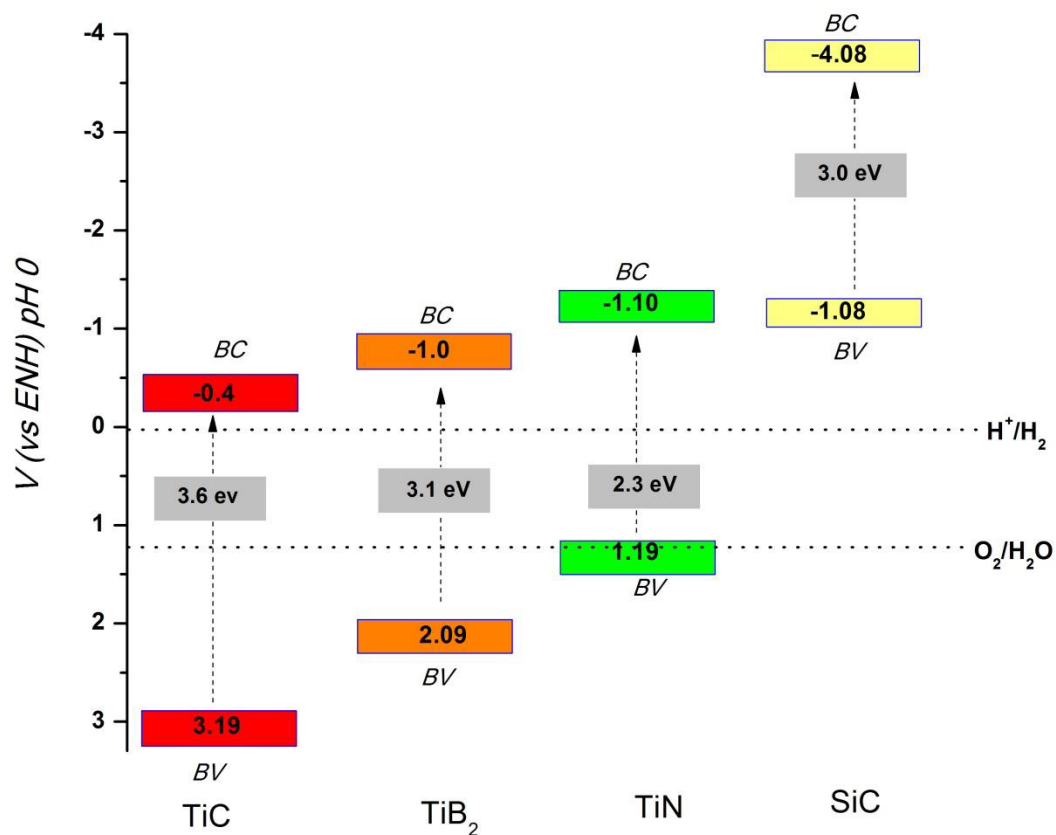
$$\text{Dónde: } E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} = 0.197 \text{ V a } 25^{\circ}$$

$E_{\text{Ag/AgCl}}$  = valores obtenidos del potencial de banda plana

Asumiendo que es despreciable el potencial de banda plana con respecto a la banda de conducción [66], se obtiene el valor de la banda de valencia a partir del despeje de la ecuación [26]:

$$E_{\text{BC}} = E_{\text{BV}} - E_g \quad \text{Ecuación 2}$$

Con lo anterior se logró establecer el esquema del diagrama de bandas de cada uno de los materiales estudiados. De esta forma y de acuerdo con la Figura 28, todos los materiales no óxidos son susceptibles de producir hidrógeno.



**Figura 28** Esquema de estructura de bandas propuesta para el TiC, TiB<sub>2</sub>, TiN y SiC a pH 0.

Con los resultados anteriores, se puede concluir que, efectivamente, el SiC y el TiN son los materiales que deberán presentar la mejor actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno. Mientras que el TiC es el que tiene

su potencial con mayor facilidad para la oxidación, por lo que es de esperarse que sea el que menor actividad catalítica estará presentando.

### 3.14 Producción de $H_2$ vía fotocatalisis.

#### 3.14.1 Pruebas de producción de hidrógeno con $TiB_2$ .

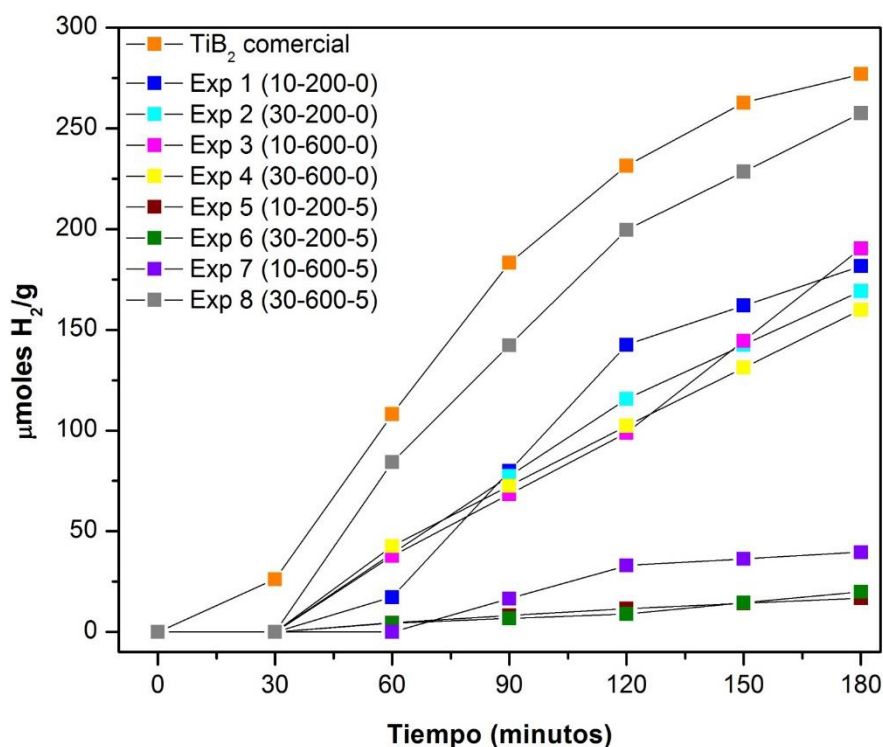
En la Figura 29 se muestran las curvas de producción de hidrógeno del  $TiB_2$ . Se puede observar que la curva correspondiente del  $TiB_2$  comercial muestra la mayor actividad, alcanzando un poco más de 250 micromoles de hidrógeno, a las 3 horas de reacción. Asimismo, la muestra del experimento 8 (30-600-5) muestra un comportamiento similar, con una ligera disminución en la producción de hidrógeno, después de 3 horas bajo irradiación de luz UV.

De igual manera, se aprecia que las curvas de las muestras correspondientes a los experimentos 1-4, que no contienen solución alcalina, exhiben una producción de hidrógeno de aproximadamente 150 micromoles, a las 3 horas de reacción. Mientras que las muestras que contienen solución alcalina, con excepción de la muestra 8, presentaron la menor actividad en la producción de hidrógeno; pues solamente se alcanzan cerca de 20 micromoles al final de la reacción. Es decir, tal parece que la presencia de la solución alcalina en el tratamiento de molienda mecánica no favorece la producción de hidrógeno para el  $TiB_2$ .

Se consideró que la presencia de la solución alcalina esté provocando que el material sufra aglomeración durante el proceso de molienda y por esa razón disminuye la actividad. Sin embargo, al aumentar el tiempo y la velocidad



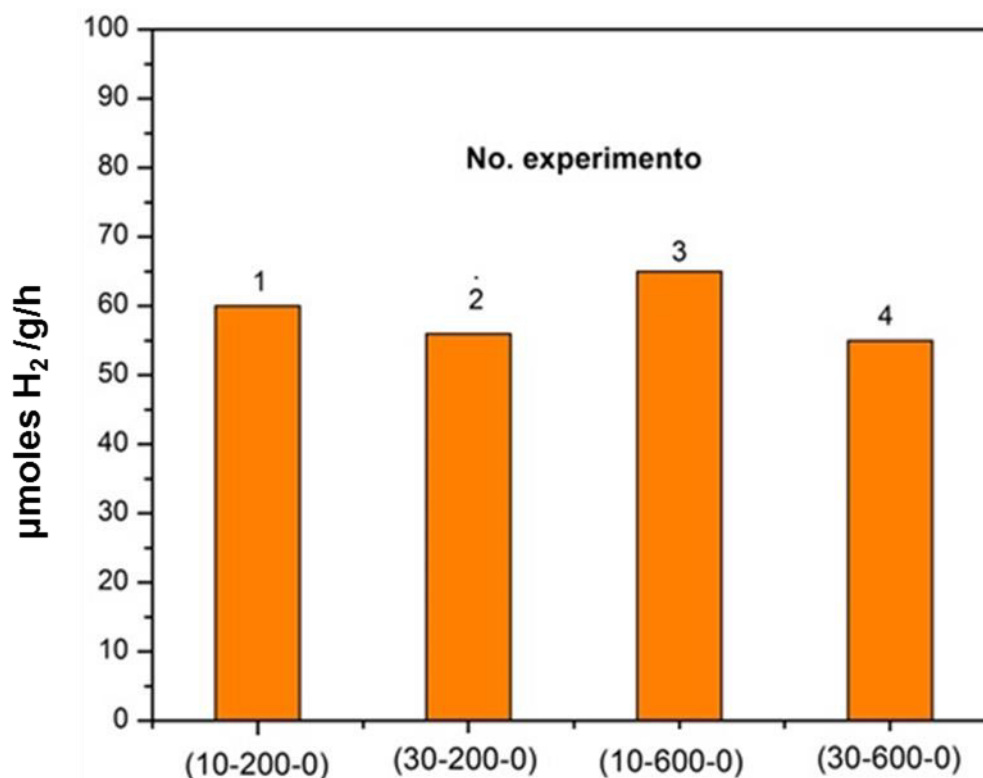
de molienda, la aglomeración desaparece y, por esa razón, el proceso se revierte y se logra una gran cantidad de hidrógeno producido. Esto de hecho se ve evidenciado en las micrografías de MEB, donde se aprecia que las muestras con solución alcalina y tratadas a tiempos y velocidades de molienda moderadas presentan partículas que, en su mayoría, están aglomeradas; mientras que la muestra 8 presenta una mejor distribución de las partículas, de manera individual.



**Figura 29** Producción de hidrógeno vía fotocátalisis empleando el TiB<sub>2</sub> como material activo.

De manera más específica, en la Figura 30 se observa la cantidad de H<sub>2</sub> por gramo y por hora, obtenida para cada una de las muestras de TiB<sub>2</sub> tratadas bajo diferentes condiciones de molienda. En este caso se puede apreciar que, independientemente de las condiciones empleadas, la producción de H<sub>2</sub> en

todos los casos es muy similar (60, 56, 65 y 55  $\mu\text{moles/g/h}$ ), para los experimentos 1-4, respectivamente).

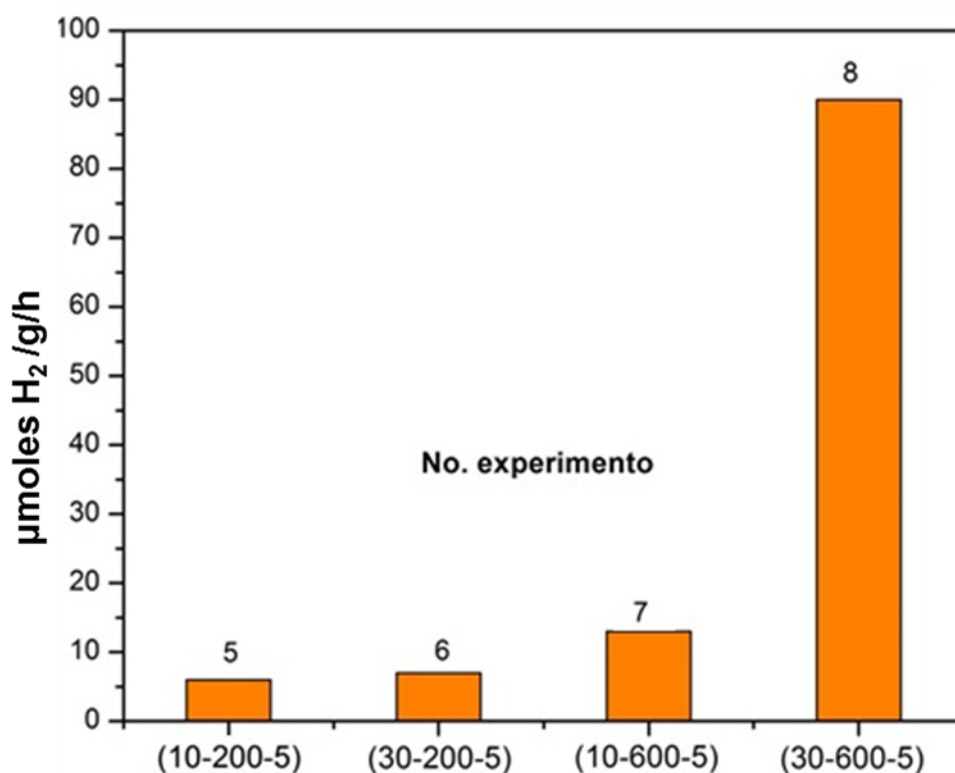


**Figura 30** Tasa promedio de para la producción de hidrógeno  $\text{TiB}_2$  tratado con molienda mecánica.

Lo anterior se debe probablemente a la carga electroestática generada por la fricción generada por el polvo de  $\text{TiB}_2$  y bola de  $\text{ZrO}_2$ , durante el proceso de molienda, provocando que el material presente hidrofobia durante la reacción, impidiendo con esto que la producción de hidrógeno se vea incrementada.

Por otra parte, en la Figura 31 se muestran los resultados de los experimentos 5-7 (6, 7 y 13  $\mu\text{moles/g/h}$ , respectivamente), donde se observa claramente que presentan una disminución en la producción de  $\text{H}_2$ . Esto se

debe a que la presencia del NaOH provocó la aglomeración de las partículas, impidiendo con esto que la irradiación de la luz llegase al material en su totalidad, afectando el rendimiento de la reacción. Aunado a esto, al igual que el caso anterior se presenta el fenómeno de carga electrostática generado durante el proceso de molienda, provocando una reducción en la reacción. Sin embargo, se puede observar que bajo condiciones altas de molienda (30 min, 600 revoluciones y 5 ml de NaOH), la producción de hidrógeno se ve favorecida, al alcanzar alrededor de 90  $\mu\text{moles/g/h}$ .



**Figura 31** Tasa promedio de para la producción de hidrógeno  $\text{TiB}_2$  tratado con molienda mecánica alcalina.

En la Tabla 7 se hace una comparación entre el  $\text{TiB}_2$  comercial y los materiales que fueron expuestos a condiciones de molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. En la tabla se puede observar que la cantidad generada de  $\text{H}_2$  por  $\text{TiB}_2$  comercial es de 92  $\mu\text{moles/g/h}$ . Asimismo, se observa que para la muestra con 30 minutos de molienda, 600 RPM y con tratamiento alcalino (exp. 8), alcanza un valor muy similar al del material comercial.

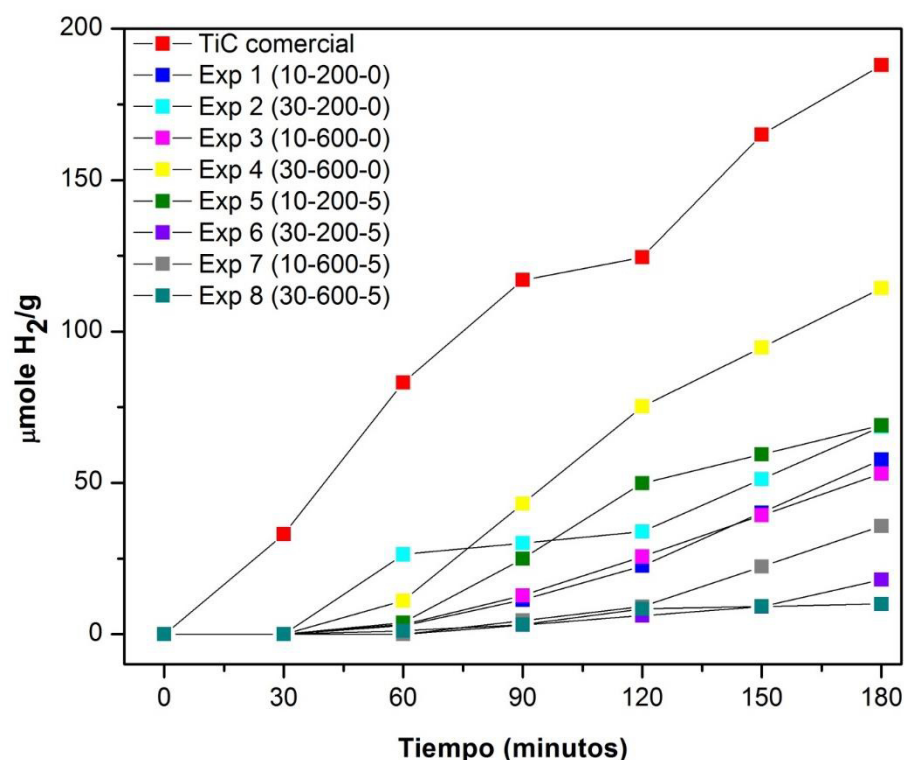
**Tabla 7.** Comparación de la evolución de  $\text{H}_2$  de  $\text{TiB}_2$  comercial frente a  $\text{TiB}_2$  tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina.

Material	Condiciones	$\mu\text{moles de H}_2/\text{g/h}$
$\text{TiB}_2$ comercial	---	92
$\text{TiB}_2$ exp. 8	(30-600-5)	90
$\text{TiB}_2$ exp. 3	(10-600-0)	65

### 3.14.2. Pruebas de producción de hidrógeno con TiC.

En las curvas de la Figura 32 se observa que la cantidad máxima de hidrógeno producida utilizando el TiC como fotocatalizador es de alrededor de 200 micromoles, después de 3 horas de reacción. En general, todas las muestras de TiC tratadas mediante molienda mecánica alcalina, presentaron una menor producción de hidrógeno que el TiC comercial. En particular, las muestras que contenían solución alcalina son las que presentaron los valores más bajos de hidrógeno producido. Lo anterior se atribuye a que, durante el proceso de molienda, el TiC pudo haber sufrido oxidación parcial, disminuyendo

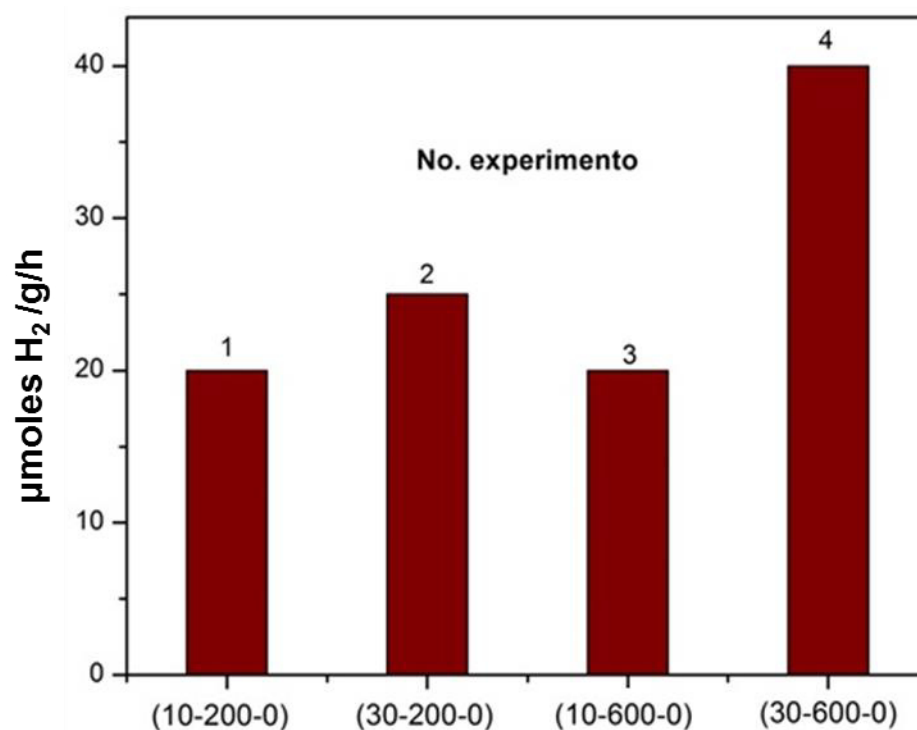
la actividad del material semiconductor. Este fenómeno de oxidación parcial pudo haber sido acelerado por la presencia de la solución alcalina afectando de manera negativa la actividad del material para la reacción de producción de hidrógeno.



**Figura 32** Producción de hidrógeno vía fotocátalisis empleando el TiC como material activo.

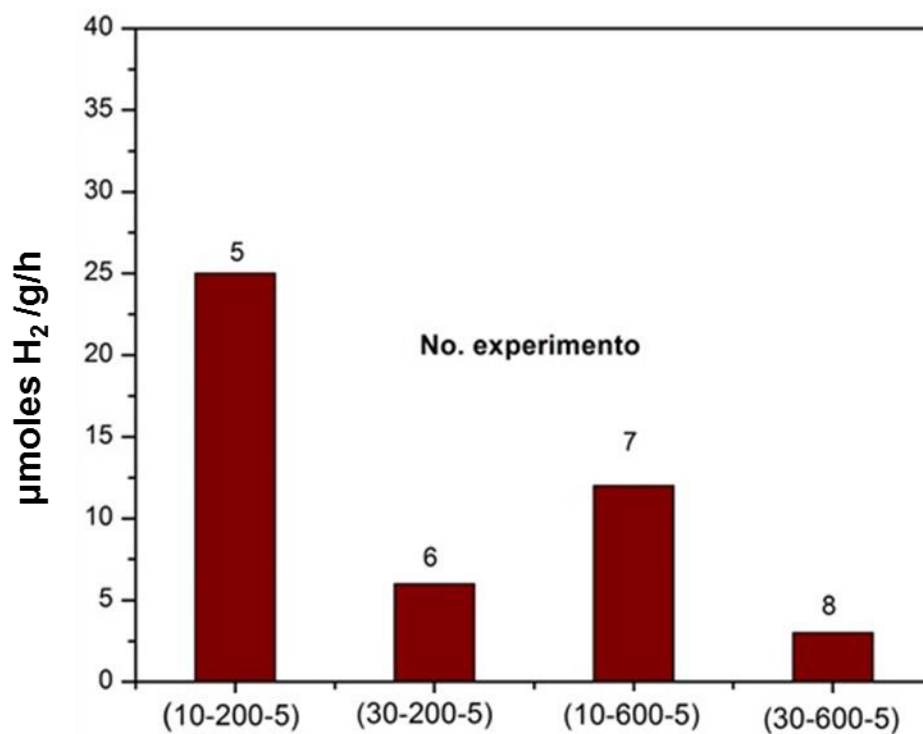
En Figura 33 se muestra el gráfico en forma de barras, donde se aprecia la cantidad de hidrógeno por hora y por gramo, para cada una de las muestras tratadas con molienda mecánica. Para el caso de las muestras 1, 2 y 3, se obtuvieron cantidades similares de hidrógeno, siendo 20, 25 y 20  $\mu\text{moles/g/h}$ , respectivamente. Asimismo, se observa que bajo condiciones de molienda de

30 minutos y 600 RPM (exp. 4), la producción de  $H_2$  alcanzada fue de 40  $\mu\text{moles/g/h}$ .



**Figura 33** Tasa promedio de para la producción de hidrógeno TiC tratado con molienda mecánica.

De igual manera, en la Figura 34 se muestra que el TiC tratado bajo molienda mecánica alcalina generó 25  $\mu\text{moles/g/h}$  de  $H_2$ , bajo condiciones de molienda de 10 minutos, 200 RPM, y en presencia de NaOH. Sin embargo, para las muestras 6, 7 y 8, la actividad fotocatalítica disminuyó considerablemente.



**Figura 34** Tasa promedio de para la producción de hidrógeno TiC tratado con molienda mecánica alcalina.

En la Tabla 8 se muestran, de manera comparativa, los resultados del TiC comercial y los obtenidos utilizando el TiC tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. En ella se muestra que el TiC comercial alcanzó una producción de 65  $\mu\text{moles/g/h}$ , mientras que para el TiC con condiciones de operación de 30 minutos y 200 RPM, se logró alcanzar tan solo 40  $\mu\text{moles/g/h}$ .

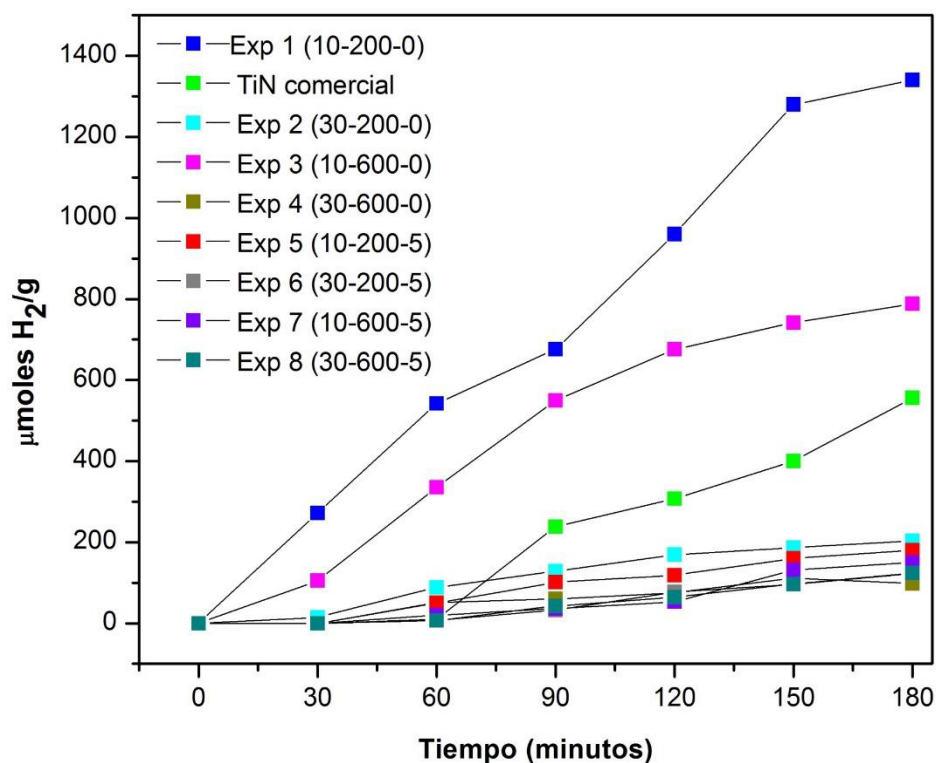
**Tabla 8.** Comparación de la evolución de H<sub>2</sub> de TiC comercial, frente al TiC tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina.

Material	Condiciones	$\mu\text{moles de H}_2/\text{g/h}$
TiC comercial	---	65
TiC exp. 4	(30-200-0)	40
TiC exp. 5	(10-200-5)	25



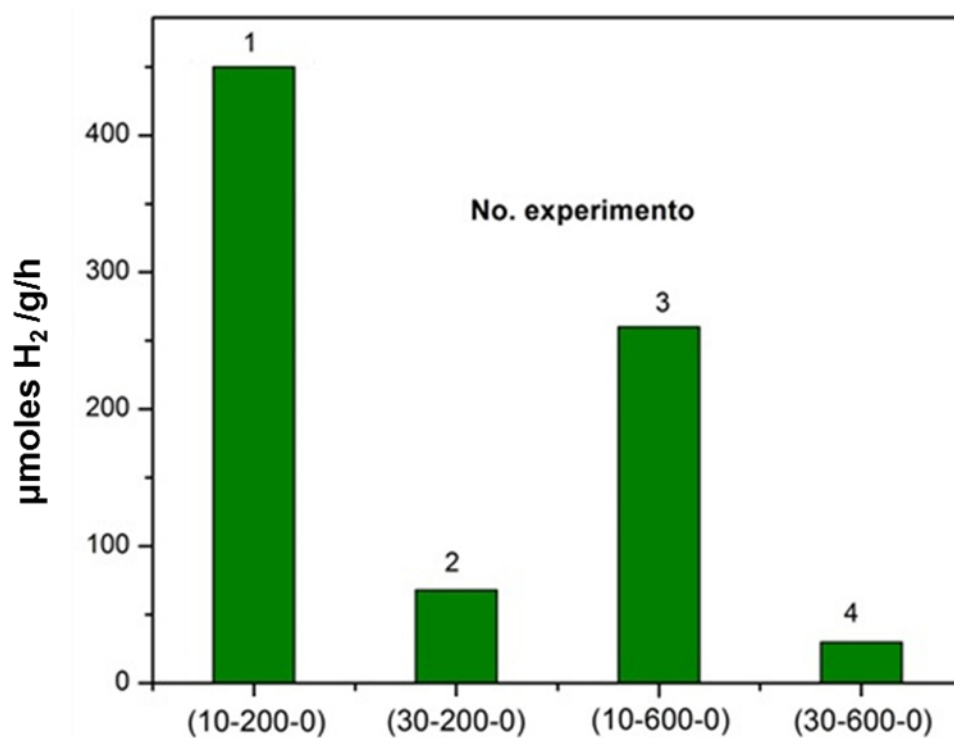
### 3.14.3. Pruebas de producción de hidrógeno con TiN.

Al emplear el TiN como fotocatalizador en la producción de hidrógeno, se encontró que hubo un incremento considerable en la actividad de este material, por efecto del tratamiento de molienda mecánica: ver Figura 35. Se logró una producción de más de 1200  $\mu\text{moles/g}$  después de 3 horas de reacción (exp. 1). Este resultado fue 2 veces mayor que el del TiN comercial y también fue mucho mayor al obtenido mediante el  $\text{TiB}_2$  y el  $\text{TiC}$ , bajo las mismas condiciones. Asimismo, en esta figura se puede observar que, al realizar la molienda con solución alcalina, la producción de hidrógeno se ve limitada, alcanzando un máximo de aproximadamente 100  $\mu\text{moles}$ , después de 3 horas de reacción. Debido a la naturaleza inerte del material, se asume que la presencia de la solución alcalina provoca aglomeración entre las partículas, afectando con ello la actividad del material.



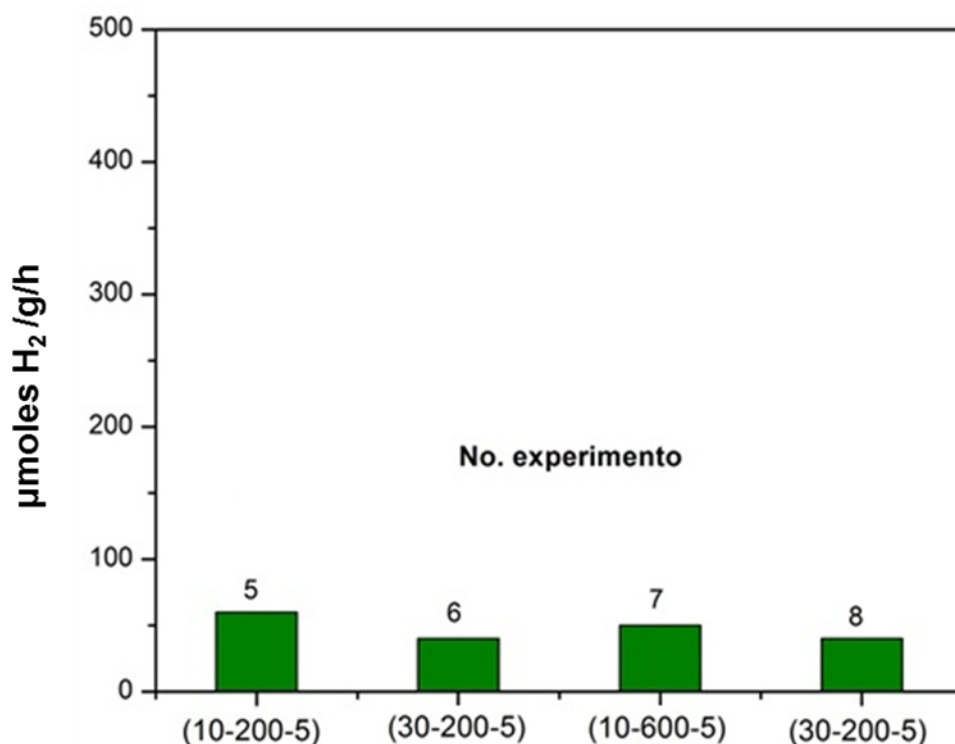
**Figura 35** Producción de hidrógeno vía fotocátalisis, empleando el TiN como material activo.

Por otro lado, en Figura 36 se muestra el gráfico en barras, correspondiente a la evolución de  $H_2/g/h$  de TiN comercial y tratado con molienda mecánica. En esta figura se observa que la muestra correspondiente al experimento 1 (10 minutos, 200 RPM y sin tratamiento alcalino) alcanzó 450  $\mu\text{moles/g/h}$ ; mientras que la muestra 3 (10 minutos, 600 RPM y sin tratamiento alcalino) generó 260  $\mu\text{moles/g/h}$ . Esta variación en la producción de hidrógeno se atribuye a la carga electrostática generada durante el proceso de molienda.



**Figura 36** Tasa promedio para la producción de hidrógeno, utilizando muestras TiN tratado con molienda mecánica.

Por otra parte, las muestras correspondientes a los experimentos 5-8, donde se agregó solución alcalina al proceso de molienda, se encontró una pobre producción de hidrógeno, 47.5  $\mu\text{moles/g/h}$  (ver Figura 37). Al igual que en los casos anteriores, se asume que la presencia de la solución alcalina está provocando la aglomeración de las partículas y, aunado a la carga electrostática, la actividad fotocatalítica disminuye considerablemente.



**Figura 37** Tasa promedio para la producción de hidrógeno, utilizando muestras TiN tratado con molienda mecánica.

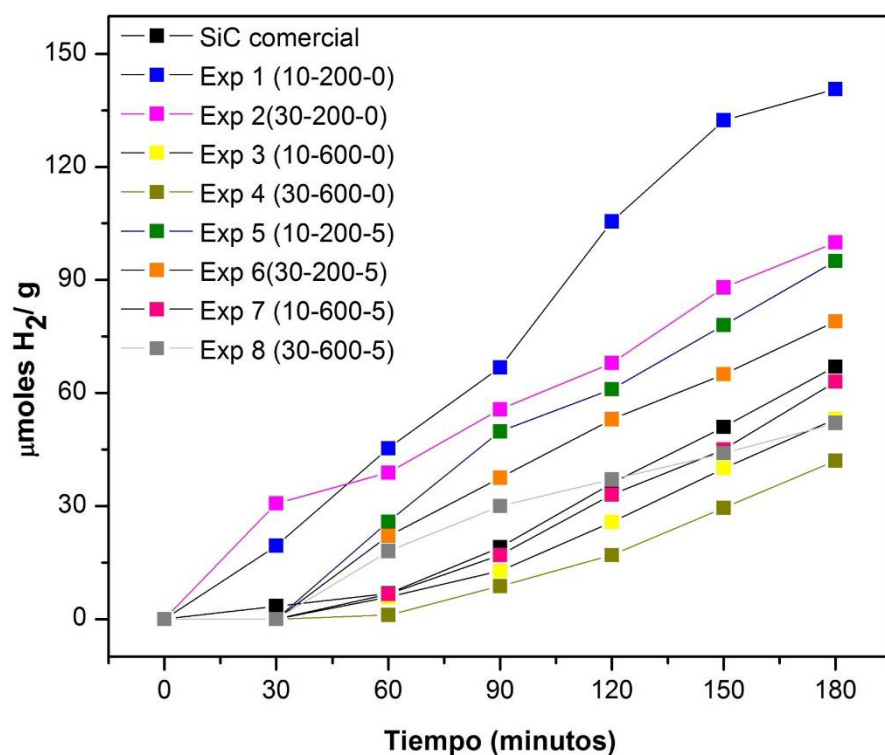
En la Tabla 9 se puede observar que el TiN tratado con molienda mecánica alcanzó una producción 2 veces mayor que la del TiN comercial, y 4 veces más que el TiN tratado bajo molienda mecánica alcalina.

**Tabla 9** Comparación de la evolución de H<sub>2</sub> de TiN comercial, frente al TiN tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina.

Material	Condiciones	μmoles de H <sub>2</sub> / gr hr
TiN comercial	---	185
TiN exp. 1	(10-200-0)	450
TiN exp. 5	(10-200-5)	60

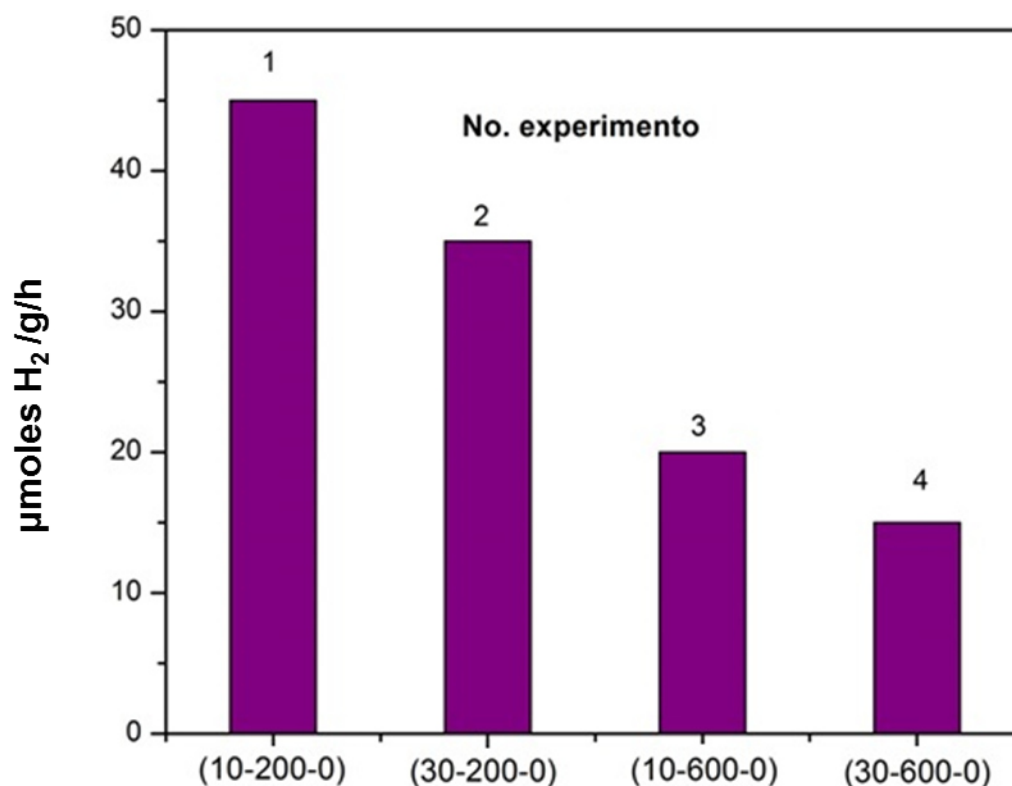
#### 3.14.4. Pruebas de producción de hidrógeno con SiC

En la Figura 38, se muestra la producción de hidrógeno obtenida para cada una de las muestras de SiC, tratadas mediante molienda mecánica alcalina. Se puede apreciar que la cantidad de hidrógeno, después de 3 horas de reacción, es menor que la obtenida para los materiales no óxidos anteriormente mencionados,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  y  $\text{TiN}$ . Incluso, a diferencia de los materiales estudiados previamente, en este caso el material comercial logró producir una cantidad muy pequeña de hidrógeno comparada con algunas muestras de SiC tratadas mediante molienda mecánica alcalina. Este resultado es interesante, ya que se ha encontrado que el SiC puede ser mezclado con  $\text{TiO}_2$  y la actividad se incrementa considerablemente, debido a la sinergia que se presenta entre ambos semiconductores. Por lo anterior, se podría inferir que si se mezcla alguno de los materiales no óxidos estudiados en este trabajo, éstos podrían incrementar su actividad en la producción de hidrógeno.



**Figura 38** Producción de hidrógeno vía fotocatalisis, empleando el SiC como material activo.

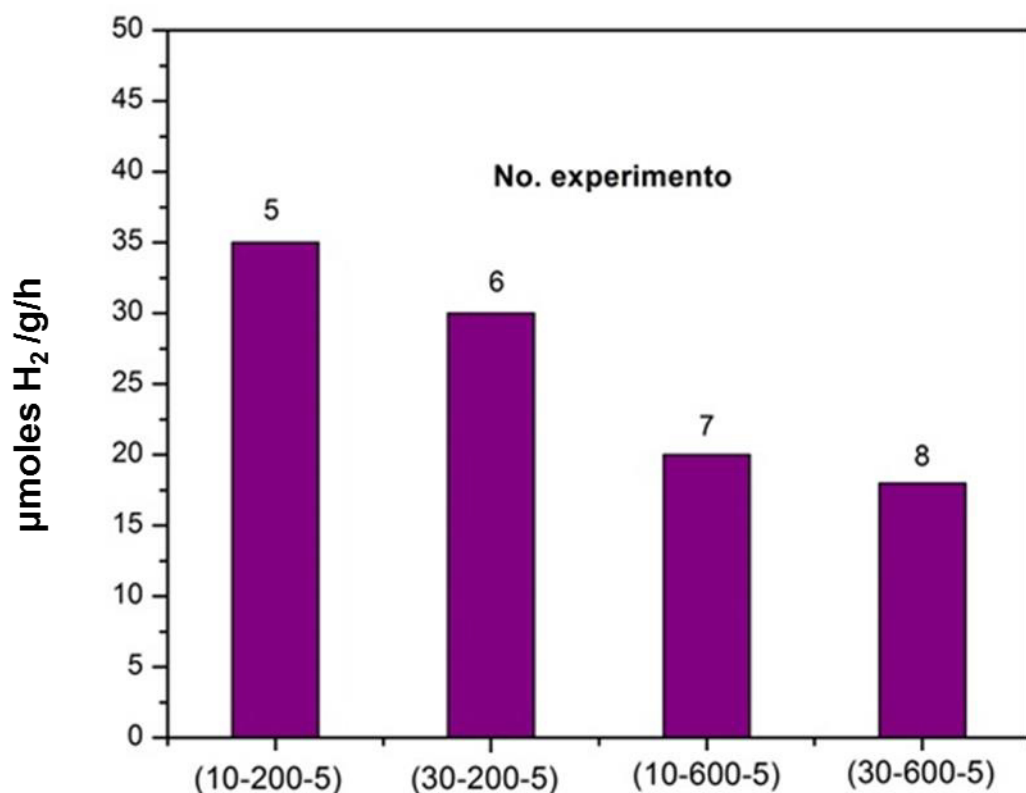
En la Figura 39 se muestra, en forma de barras, la cantidad de hidrógeno alcanzada en los experimentos correspondientes al SiC tratado con molienda mecánica. En esta figura se puede observar que, bajo condiciones de molienda de 10 minutos y 200 RPM (exp. 1), la producción de  $H_2$  alcanzada es de aproximadamente 44  $\mu\text{moles/g/h}$ . Posteriormente, se puede observar claramente que, conforme en las condiciones de molienda se ven incrementados, el tiempo y la velocidad de molienda, la actividad fotocatalítica se va disminuyendo. Este efecto se atribuye principalmente a la carga electroestática generada durante la molienda.



**Figura 39** Tasa promedio de para la producción de hidrógeno SiC tratado con molienda mecánica.

Por otro lado, en la Figura 40 se muestran los resultados de evolución de  $\text{H}_2$ , correspondientes a los experimentos del SiC, tratados con molienda mecánica alcalina. En este caso, se puede apreciar que la producción de hidrógeno fue de 35, 30, 21 y 18  $\mu\text{moles/g/h}$ , para los experimentos 5, 6, 7 y 8, respectivamente. Nuevamente se observa que la cantidad de hidrógeno producido disminuye conforme aumentan las condiciones de molienda (tiempo y velocidad).





**Figura 40** Tasa promedio para la producción de hidrógeno SiC tratado con molienda mecánica alcalina.

En la Tabla 10 se representa la producción de H<sub>2</sub> generada por SiC comercial y el SiC tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina. Se observa que el SiC tratado con molienda mecánica (Exp. 1) alcanzó el doble de la producción de H<sub>2</sub>, con respecto al SiC comercial. En este caso, tal parece que las condiciones de molienda son favorables para incrementar la actividad del material.

**Tabla 10.** Comparación de la evolución de  $H_2$  de SiC comercial, frente al SiC tratado con molienda mecánica y molienda mecánica alcalina.

Material	Condiciones	$\mu\text{moles de } H_2 / \text{gr hr}$
SiC comercial	---	23
SiC exp. 1	(10-200-0)	44
SiC exp. 5	(10-200-5)	33

### 3.15 Estudio de los factores del diseño de experimentos.

La determinación del efecto de cada uno de los factores empleados en el diseño de experimentos sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno se determinó con base en la interacción de los factores involucrados, tal como se muestra en la tabla 11.

**Tabla 11.** Interacción de los factores empleados en el diseño de experimentos

	Promedio	tiempo de molienda, x1	velocidad de rotación, x2	tratamiento alcalino, x3	interacción: x1,x2	interacción: x1,x3	interacción: x2,x3	interacción: x1,x2,x3
1	+	—	—	—	+	+	+	—
2	+	+	—	—	—	—	+	+
3	+	—	+	—	—	+	—	+
4	+	+	+	—	+	—	—	—
5	+	—	—	+	+	—	—	+
6	+	+	—	+	—	+	—	—
7	+	—	+	+	—	—	+	—
8	+	+	+	+	+	+	+	+

En este caso, las interacciones entre los parámetros estudiados permitió conocer la influencia de los factores cuando se combinan entre ellos. Para interpretar los resultados de mejor manera, se recurrió al diagrama de Pareto, con el fin de establecer un orden de causas y ver cómo afecta cada variable en la producción de  $H_2$ . Esto se hizo tomando en cuenta que el 80% de los valores de la variable respuesta (cantidad de hidrógeno,  $H_2$ ), se debe al 20% de los efectos de los parámetros evaluados.

En la Figura 41 se muestra el diagrama de Pareto y las tablas de valores, donde se aprecia que el factor velocidad X2, presenta valor negativo, lo que significa que al pasar de un valor bajo a uno alto, la actividad fotocatalítica se ve disminuida; mientras que el diagrama de Pareto indica que este factor afecta en un 47% la producción de  $H_2$ . El segundo efecto importante es la interacción entre la velocidad de molienda y el tratamiento alcalino, si bien esta interacción presentó un valor positivo, estos efectos por sí solos presentan valores negativos, por lo que, en este caso, pasar de un nivel bajo a uno alto contribuyó a la disminución de la actividad fotocatalítica. En el diagrama de Pareto, éstos representan más de la mitad del porcentaje (66%), por lo que el tratamiento alcalino fue la variable que más afectó la producción de  $H_2$  para este compuesto.

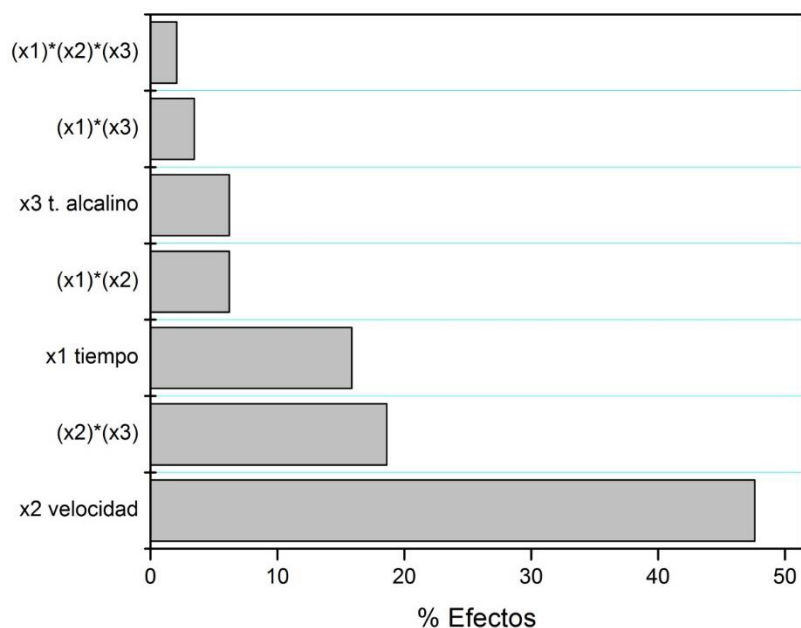
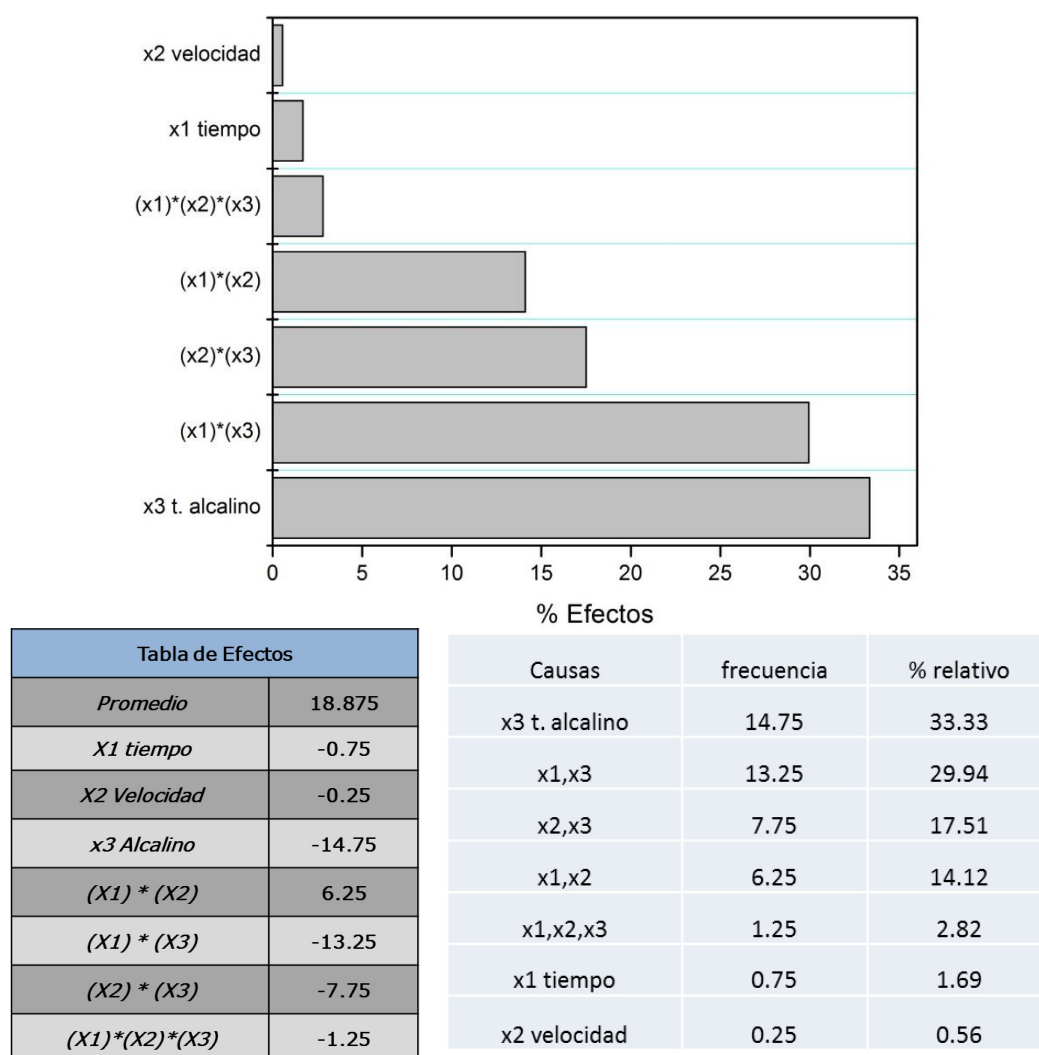


Tabla de Efectos		Causas	frecuencia	% relativo
Promedio	25.875	x2 velocidad	17.25	47.59
X1 tiempo	-5.75	x2,x3	6.75	18.62
X2 Velocidad	-17.25	x1 tiempo	5.75	15.86
x3 Alcalino	-2.25	x1,x2	2.25	6.21
(X1) * (X2)	2.25	x3 alcalino	2.25	6.21
(X1) * (X3)	1.25	x1,x3	1.25	3.45
(X2) * (X3)	6.75	x1,x2,x3	0.75	2.07
(X1)*(X2)*(X3)	-0.75			

**Figura 41** Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalítica, empleando el TiB<sub>2</sub>.

Por otro lado, al emplear el TiC, el diagrama de Pareto muestra que el tratamiento alcalino X3 es el que mayor % de efecto tiene en la producción de H<sub>2</sub> y es de forma negativa, debido al valor negativo que presenta el efecto por sí solo; ver la Figura 42. Es decir, la presencia del agente alcalino produce un bajo rendimiento de la reacción, afectando en un 33%. Aunado a lo anterior, la

interacción de este factor con el tiempo afecta en un 30% la producción de  $H_2$ , recordando que los valores obtenidos fueron negativos. En este caso, la interacción entre el tiempo y velocidad de molienda mejoran la producción de  $H_2$  (el valor fue positivo); sin embargo, debido a que los efectos de estos valores por sí solos fueron negativos, esta sinergia no fue suficiente para mejorar la producción de  $H_2$ .



**Figura 42** Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de  $H_2$  vía fotocatalítica, empleando el TiC.

En el caso del TiN, en el gráfico de Pareto se puede observar que la variable que presenta mayor efecto en la producción de  $H_2$  es el tiempo de molienda; sin embargo, dado que el valor es negativo (ver tabla de efectos), éste indica que al pasar de un nivel bajo a uno alto (de 10 min a 30 min), la producción de  $H_2$  se ve afectada considerablemente. Ver la Figura 43.

Asimismo, dado que presenta un valor negativo en la tabla de efectos el tratamiento alcalino (24%), también afecta el rendimiento de la reacción, teniendo un efecto sobre la reacción muy cercano al del tiempo. Es decir, pasar de un nivel bajo a uno alto afecta la reacción. Por lo tanto, el efecto de la combinación de estos dos factores (X1 tiempo y X3 tratamiento alcalino), representa la tercera causa. Si bien, el valor es positivo, individualmente éstos afectan la reacción, por lo que la sinergia de estos dos factores sólo corrobora que al pasar de un nivel bajo a uno alto la actividad fotocatalítica se ve disminuida y, por lo tanto, la producción de  $H_2$  se ve afectada. Se puede observar que los factores antes mencionados representan el 70% y que afectan de modo negativo la producción de  $H_2$ .

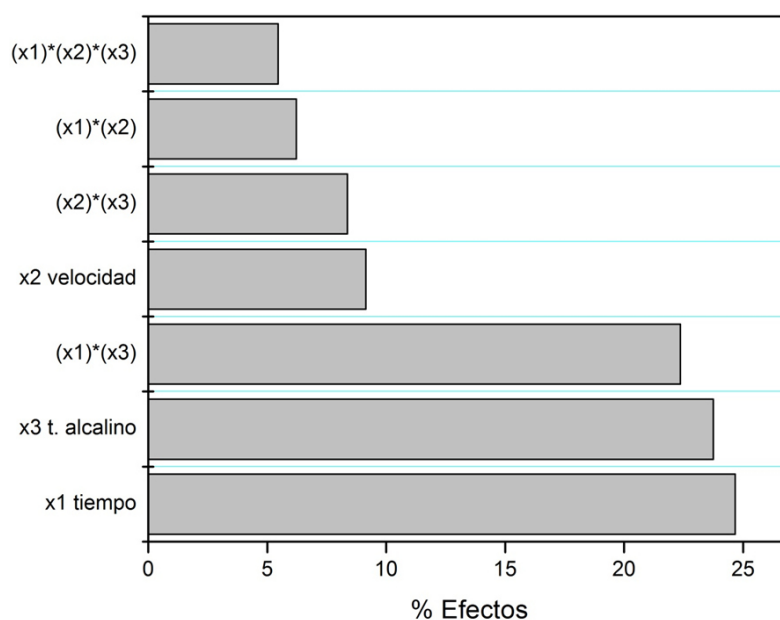


Tabla de Efectos		Causas	frecuencia	% relativo
Promedio prod. H <sub>2</sub>	124.75	X1 tiempo	160.5	24.67
X1 tiempo	-160.5	x3 t. alcalino	154.5	23.75
X2 Velocidad	-59.5	(X1)*(x3)	145.5	22.37
x3 Alcalino	-154.5	X2 Velocidad	59.5	9.15
(X1) * (X2)	40.5	(X2)*(X3)	54.5	8.38
(X1) * (X3)	145.5	(x1)*(x2)	40.5	6.23
(X2) * (X3)	54.5	(x1)*(x2)*(x3)	35.5	5.46
(X1)*(X2)*(X3)	-35.5			

**Figura 43** Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de H<sub>2</sub> vía fotocatalítica, empleando el TiN.

En el caso del SiC, el diagrama de Pareto reveló que el tratamiento alcalino y la velocidad de molienda son los factores que afecta en mayor medida la producción de H<sub>2</sub>. En el caso del tratamiento alcalino, el efecto es desfavorable (20%), ya que posee un valor negativo, mientras que, en el caso de la velocidad de molienda, el efecto es favorable, ya que el valor del efecto es



positivo. Ver la Figura 44. Con base en estos resultados, se puede concluir que la presencia del agente alcalino disminuye la actividad del SiC de manera considerable, mientras que el aumento en la velocidad de molienda favorece la producción de  $H_2$ . En este caso, los efectos individuales mostraron valores positivos, lo que indica que, al pasar de un valor bajo a uno alto, se ve incrementada la producción de  $H_2$ .

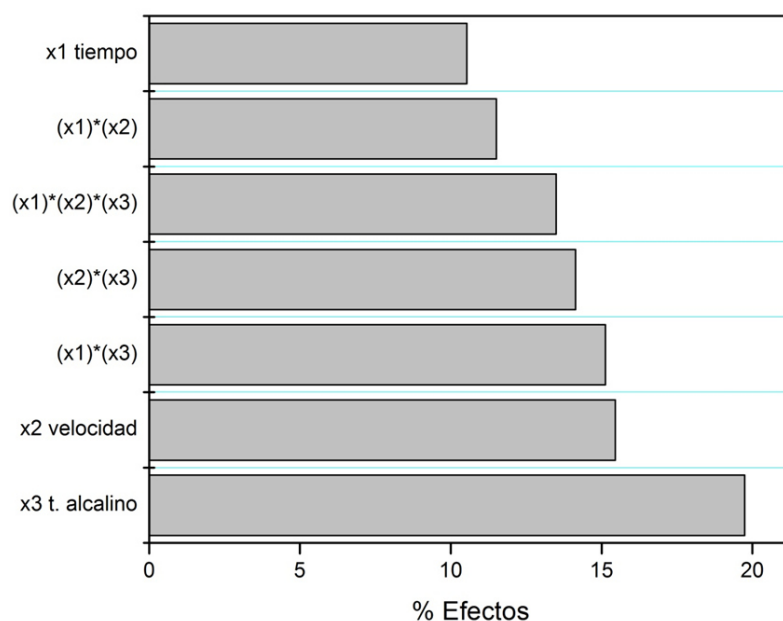


Tabla de Efectos		Causas	frecuencia	% relativo
Promedio	44	x3 alcalino	30	19.74
<i>X1 tiempo</i>	16	x2 velocidad	23.5	15.46
<i>X2 Velocidad</i>	23.5	x1,x3	23	15.13
<i>x3 Alcalino</i>	-30	x2,x3	21.5	14.14
<i>(X1) * (X2)</i>	17.5	x1,x2,x3	20.5	13.49
<i>(X1) * (X3)</i>	23	x1,x2	17.5	11.51
<i>(X2) * (X3)</i>	21.5	x1 tiempo	16	10.53
<i>(X1)*(X2)*(X3)</i>	20.5			

**Figura 44** Diagrama de Pareto y las tablas de valores sobre la producción de  $H_2$  vía fotocatalítica, empleando el SiC.

En general, con la realización del diseño de experimentos se logró determinar que los factores empleados afectan la actividad de los materiales no óxidos, en su aplicación para la generación de  $H_2$ . Se puede concluir que, en la mayoría de los casos, la presencia de solución alcalina afectó la actividad del material, provocando que la cantidad de  $H_2$  producido disminuyera. Solamente en el caso del  $TiB_2$ , se encontró que la presencia de solución alcalina en la muestra tratada por molienda mecánica en los niveles altos provocó un aumento considerable en la producción de hidrógeno. Por el contrario, las muestras tratadas con molienda mecánica en los niveles bajos presentaron valores considerables en la producción de hidrógeno, particularmente en el caso de  $TiN$  y  $SiC$ , donde se obtuvieron valores de producción de  $H_2$ , incluso por encima del material comercial.

Estos resultados concuerdan con el esquema del diagrama de bandas, donde se determinó que el  $TiN$  y el  $SiC$  son los materiales que deberían presentar la mejor actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno; mientras que el  $TiC$  es el que menor producción alcanza. Ver tabla 12. En este caso, el  $TiN$  tratado mediante molienda mecánica es el que presentó la mayor actividad, logrando un valor cercano al reportado en la bibliografía para el  $TiN$  mezclado con el  $TiO_2$  (450 vs 506 mmol/g/h). Sin embargo, en el presente trabajo la lámpara utilizada es de menor intensidad (lámpara de luz UV de 4400  $\mu W/cm^2$  y además, no está mezclado con  $TiO_2$ , lo que seguramente incrementará la actividad considerablemente.

**Tabla 12** Comparación de los resultados de la evolución de hidrógeno de los materiales estudiados y otros trabajos donde los materiales contienen Ti.

Material no óxido	Condiciones de molienda	$\mu\text{moles de H}_2/\text{g/h}$
TiN comercial	---	185
<b>TiN exp. 1</b>	<b>(10-200-0)</b>	<b>450</b>
TiN/TiO <sub>2</sub> [38]*	---	506
TiB <sub>2</sub> comercial	---	92
TiB <sub>2</sub> exp. 8	(30-600-5)	90
SiC comercial	---	23
SiC exp. 1	(10-200-0)	44
TiC comercial	---	65
TiC exp. 4	(30-200-0)	40

\*Nota: Lámpara de 300 W de Xenón.

Con este trabajo se determinó que todos los materiales no óxidos estudiados, son potenciales candidatos a ser utilizados en procesos fotoinducidos para la producción de H<sub>2</sub> y su actividad dependerá de la posición de las bandas, así como del tratamiento de molienda mecánica y molienda mecánica alcalina.

# *Conclusiones y recomendaciones*

## Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

1. Se determinó con base en un diseño de experimentos, que todos los parámetros involucrados en el tratamiento de molienda mecánica y molienda mecánica alcalina de los materiales no óxidos (TiC, TiN, TiB<sub>2</sub> y SiC), son factores críticos que, aunque no provocaron cambios significativos en la cristalinidad ni en la estructura de ninguno de los materiales estudiados, sí afectaron la producción de hidrógeno debido a las pequeñas modificaciones en el área superficial específica y en los valores de energía de banda prohibida.
2. Particularmente se encontró que la presencia de la solución alcalina en todos los casos afecta de manera negativa la producción de hidrógeno, debido a que provoca la aglomeración de las partículas.
3. Se determinó que todos los materiales no óxidos estudiados en este trabajo son potenciales candidatos a ser utilizados en procesos fotoinducidos para la producción de H<sub>2</sub>, con base en su diagrama de estructura de bandas; encontrando el siguiente orden en la actividad catalítica de los materiales: TiN>TiB<sub>2</sub>>TiC.
4. Se determinó que los materiales no óxidos estudiados en este trabajo, que contienen titanio, presentaron mayor actividad que el

SiC; aunque, en el caso del TiC, la actividad fue muy similar a la del SiC. Esto se considera que se debe a que estos dos materiales tienden a presentar oxidación parcial en su superficie durante la reacción fotocatalítica.

5. En general, se determinó que la presencia del Ti favoreció la producción de hidrógeno en los materiales no óxidos y que el tratamiento del material comercial sí tiene influencia en la actividad de los materiales.

## 4.2 Recomendaciones

1. Explorar condiciones de molienda más bajas que las evaluadas en el diseño de experimentos.
2. Evaluar los materiales bajo irradiación de luz visible, para observar el comportamiento de los mismos bajo esta luz.
3. Realizar el tratamiento alcalino con otros agentes de naturaleza básica, como es el KOH o el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
4. Probar los materiales semiconductores tipo n ( $\text{TiB}_2$ , TiC y TiN), combinados con el  $\text{TiO}_2$ .

# *Referencias bibliográficas*

## Referencias

- [1] Tahir M. and Amin N. S., 2013, "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 560–579.
- [2] Momirlan M. and Veziroglu T., 2002, "Current status of hydrogen energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 1–2, pp. 141–179.
- [3] Midilli A., Ay M., Dincer I., and Rosen M. A., 2005, "On hydrogen and hydrogen energy strategies I : Current status and needs," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, no. 3, pp. 255–271.
- [4] Katikaneni S. P., F. Al-Muhaish, A. Harale, and T. V. Pham, 2014, "On-site hydrogen production from transportation fuels: An overview and techno-economic assessment," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 9, pp. 4331–4350,.
- [5] Maeda K., 2011, "Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Photocatalytic water splitting using semiconductor particles : History and recent developments," vol. 12, pp. 237–268.
- [6] López J.A. (2015). El FOTEASE aprueba proyectos para apoyar el desarrollo de energías renovables. 19 Enero 2016, de Secretaria de Energía Sitio web:



[http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/36174/Bolet\\_n\\_Energ\\_as\\_Limpas\\_Cuatro.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/36174/Bolet_n_Energ_as_Limpas_Cuatro.pdf)

- [7] Panwar N. L., Kaushik S. C., and Kothari S., 2011, "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524.
- [8] Zong X. and Wang L., 2014, "Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Ion-exchangeable semiconductor materials for visible light-induced photocatalysis," vol. 18, pp. 32–49
- [9] Gregoire-Padró C. E., 1998 "Hydrogen, the Once and Future Fuel," *Energy Fuels*, vol. 12, no. 1, pp. 1–2.
- [10] Dincer I. and Acar C., 2014, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1–18.
- [11] Hao J. Y., Wang Y. Y., Tong X. L., Jin G. Q., and Guo X. Y., 2012, "Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 15038–15044.
- [12] Nowotny J., Bak T., Chu D., Fiechter S., Murch G. E., y Veziroglu T. N., 2014, "Sustainable practices: Solar hydrogen fuel and education program on sustainable energy systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 9, pp. 4151–4157.

- 
- [13] Bak T., Nowotny J., Rekas M., and Sorrell C., 2002, "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022.
- [14] Momirlan M. and Veziroglu T., 2011, "The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 795–802, 2005.
- [15] Armaroli N. and Balzani V., 2011, "The Hydrogen Issue," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 1, pp. 21–36.
- [16] Liao C.-H., Huang C.-W., and Wu J. C. S., 2012, "Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting," *Catalysts*, vol. 2, no. 4, pp. 490–516.
- [17] Helen McCay M., 2013, "Hydrogen. An Energy Carrier.," *Futur. Energy Improv. Sustain. Clean Options our Planet*, no. April, pp. 495–510.
- [18] Jing D., L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma, y P. Guo, 2010, "Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 7087–7097.

- [19] Jiang L., Q. Wang, C. Li, J. Yuan, and W. Shangguan, 2010, "ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> photocatalyst and its visible-light sensitization via sulfur anion doping for water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 7043–7050.
- [20] Braslavsky S. E., A. M. Braun, A. E. Cassano, A. V. Emeline, M. I. Litter, L. Palmisano, V. N. Parmon, and N. Serpone, 2011, "Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, no. 4, pp. 931–1014.
- [21] Leary R. and A. Westwood, 2011, "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 3, pp. 741–772.
- [22] Gondal M., A.Hameed, Z. Yamani, and a Suwaiyan, 2004, "Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photocatalysis over FeO," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 159–167.
- [23] Marschall R. and L. Wang, 2014, "Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis," *Catal. Today*, vol. 225, pp. 111–135.
- [24] Huerta-Flores A. M., L. M. Torres-Martínez, D. Sánchez-Martínez, y M. E. Zarazúa-Morín, 2015, "SrZrO<sub>3</sub> powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting," *Fuel*, vol. 158, pp. 66–71.

- [25] Zhu J. and M. Zäch, 2009, "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 260–269.
- [26] Torres-Martínez L. M. y M. A. Ruiz-Gómez, 2012, "Hydrogen evolution from pure water over a new advanced photocatalyst  $\text{Sm}_2\text{GaTaO}_7$ ," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 8, pp. 2–9.
- [27] Tian Q., L. Zhang, J. Liu, N. Li, Q. Ma, J. Zhou, and Y. Sun, 2014, "Synthesis of  $\text{MoS}_2$  / $\text{SrZrO}_3$  heterostructures and their photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under UV irradiation," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 1, pp. 734–739.
- [28] Kudo A. and Y. Miseki, 2009, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, pp. 1–72.
- [29] Pérez-Larios A., R. Lopez, A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, and L. M. Torres-Guerra, 2012, "Improved hydrogen production from water splitting using  $\text{TiO}_2$ – $\text{ZnO}$  mixed oxides photocatalysts," *Fuel*, vol. 100, pp. 139–143.
- [30] Dong S., J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, and J. Sun, 2015, "Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 19, pp. 14610–14630.

- [31] Wang Z., Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, Z. Lou, G. Wang, X. Zhang, and X. Qin, 2014, "Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 7, p. 2758-2758.
- [32] Hao J.-Y., Y.-Y. Wang, X.-L. Tong, G.-Q. Jin, and X.-Y. Guo, 2013, "SiC nanomaterials with different morphologies for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation," *Catal. Today*, vol. 212, pp. 220–224.
- [33] Wang Y., X. Guo, L. Dong, G. Jin, Y. Wang, and X. Y. Guo, 2013, "Enhanced photocatalytic performance of chemically bonded SiC-graphene composites for visible-light-driven overall water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 12733–12738.
- [34] Nakata K. and A. Fujishima, 2012, "Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, pp. 169–189.
- [35] Jiang W., X. Jiao, and D. Chen, 2013, "Photocatalytic water splitting of surfactant-free fabricated high surface area NaTaO<sub>3</sub> nanocrystals," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 12739–12746.
- [36] Huang F., A. Yan, Z. Fu, S. Yin, F. Zhang, and Y. Qiang, 2013, "Self-assembled synthesis of TiO<sub>2</sub>/TiB<sub>2</sub> nanowall and its photocatalytic properties", *Journal of Alloys and Compounds* vol. 574, pp. 49–53.

- [37] Shen M., Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, and P. Yang, 2006, "Carbon-doped anatase  $\text{TiO}_2$  obtained from  $\text{TiC}$  for photocatalysis under visible light irradiation," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 5, pp. 693–697.
- [38] Zheng P., J. Zhao, J. Zheng, G. Ma, and Z. Zhu, 2012, "Non-equilibrium partial oxidation of  $\text{TiN}$  surface for efficient visible-light-driven hydrogen production," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 24, p. 12116.
- [39] Choy K. L., J. F. Durodola, B. Derby, and C. Ruiz, 1995, "Effect of  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$  and  $\text{TiN}$  protective coatings on tensile strength and fracture behaviour of  $\text{SiC}$  monofilament fibres," *Composites*, vol. 26, no. 8, pp. 531–539.
- [40] Vallauri D., I. C. Atías Adrián, and a. Chrysanthou, 2008, " $\text{TiC-TiB}_2$  composites: A review of phase relationships, processing and properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 8, pp. 1697–1713.
- [41] Yang Y., H. Lu, C. Yu, and J. M. Chen, 2009, "First-principles calculations of mechanical properties of  $\text{TiC}$  and  $\text{TiN}$ ," *J. Alloys Compd.*, vol. 485, no. 1–2, pp. 542–547.
- [42] Xu L., S. Li, Y. Zhang, and Y. Zhai, 2012, "Synthesis, properties and applications of nanoscale nitrides, borides and carbides.," *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, pp. 4900–15.
- [43] Srinivasan M. and W. Rafaniello, 1997, "Non-Oxide materials : Applications and Engineering,".

- [44] Xie Z., X. Liu, P. Zhan, W. Wang, and Z. Zhang, 2013, "Tuning the optical bandgap of TiO<sub>2</sub>-TiN composite films as photocatalyst in the visible light," AIP Adv., vol. 3, no. 6, pp. 0–7.
- [45] Tellam J., X. Zong, and L. Wang, 2012, "Low temperature synthesis of visible light responsive rutile TiO<sub>2</sub> nanorods from TiC precursor," Front. Chem. Sci. Eng., vol. 6, no. 1, pp. 53–57.
- [46] Suarez-Vazquez S. I. and M. Nanko, 2014, "Applied Surface Science Photocatalytic activity of N-doped anatase grown in the grain boundaries of dense TiN 1 – X bulks by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," Appl. Surf. Sci., vol. 307, pp. 401–406.
- [47] Bréchnignac, C. Houdy, P. Lahmani, M. (2007). Nanomaterials and Nanochemistry. Francia: Springer.
- [48] Espinoza L. J. y I. Escalante García, 2012, "Morteros a base de vidrio de desecho/escoria de alto horno; activación mecanoquímica del vidrio en soluciones alcalinas.," Nexa Rev. Científica, vol. 24, no. 2, pp. 92–103.
- [49] Sharma A., K. Srivastava, V. Devra, y A. Rani, 2012, "Modification in Properties of Fly Ash through Mechanical and Chemical Activation," Am. Chem. Sci. J., vol. 2, no. 4, pp. 177–187.
- [50] Francavilla M., A. Pineda, A. a. Romero, J. C. Colmenares, C. Vargas, M. Monteleone, and R. Luque, 2014, "Efficient and simple reactive milling

preparation of photocatalytically active porous ZnO nanostructures using biomass derived polysaccharides,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 5, p. 2876.

- [51] Assaker K., B. Lebeau, L. Michelin, P. Gaudin, C. Carteret, L. Vidal, M. Bonne, and J. L. Blin, 2015, “Zn–TiO<sub>2</sub> mesoporous oxides prepared by mechanical milling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 649, pp. 1–10.
- [52] Kuziora P., M. Wyszynska, M. Polanski, and J. Bystrzycki, 2014, “Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 18, pp. 9883–9887.
- [53] Glushenkov A. M., H. Z. Zhang, and Y. Chen, 2008, “Reactive ball milling to produce nanocrystalline ZnO,” *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 4047–4049.
- [54] Zhang F. L., M. Zhu, and C. Y. Wang, 2008, “Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 329–333.
- [55] Canakci A., F. Erdemir, T. Varol, and A. Patir, 2013, “Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: Measurement and analysis,” *Measurement*, vol. 46, no. 9, pp. 3532–3540.
- [56] Patil A. G. and S. Anandhan, 2015, “Influence of planetary ball milling parameters on the mechano-chemical activation of fly ash,” *Powder Technol.*, vol. 281, pp. 151–158.



- [57] Kopp Alves A., C. P. Bergmann, and F. A. Berutti, 2013, "Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials".
- [58] Ros A., M. A. Lillo-Ródenas, E. Fuente, M. a. Montes-Morán, M. J. Martín, and a. Linares-Solano, 2006, "High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors," *Chemosphere*, vol. 65, no. 1, pp. 132–140.
- [59] Girón R. P., R. Gil, I. Suárez-Ruiz, E. Fuente, and B. Ruiz, 2015, "Adsorbents/catalysts from forest biomass fly ash Influence of alkaline activating agent," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 209, pp. 45–53.
- [60] Do D. D., K. Words-Coal, 1996, "The Preparation of Active Carbons From Coal By Chemical and Physical Activation," vol. 34, no. 4, pp. 471–479.
- [61] Yamashita H., Y. Nishida, S. Yuan, K. Mori, M. Narisawa, Y. Matsumura, T. Ohmichi, and I. Katayama, 2007, "Design of  $\text{TiO}_2\text{-SiC}$  photocatalyst using  $\text{TiC-SiC}$  nano-particles for degradation of 2-propanol diluted in water," *Catal. Today*, vol. 120, no. 2, pp. 163–167.
- [62] Snead L. L., T. Nozawa, Y. Kato, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, 2007, "Handbook of SiC properties for fuel performance modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1–3, pp. 329–377.
- [63] Suryanarayana C., 2001, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184.

- [64] Zhang Y., Y. Xu, T. Li, and Y. Wang, 2012, "Preparation of ternary  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $\text{SiC}$ – $\text{TiO}_2$  composites for the photocatalytic production of hydrogen," *Particuology*, vol. 10, no. 1, pp. 46–50.
- [65] Lv R., T. Wang, F. Su, P. Zhang, C. Li, and J. Gong, 2014, "Facile synthesis of ZnO nanopencil arrays for photoelectrochemical water splitting," *Nano Energy*, vol. 7, pp. 143–150.
- [66] Hong S. J., S. Lee, J. S. Jang, and J. S. Lee, 2011, "Heterojunction  $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$  electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 5, p. 1781.

## **RESUMEN AUTOBIOGRAFICO**

**Sergio David López Martínez**

Candidato para el grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

**Tesis:** ESTUDIO DE MATERIALES NO ÓXIDOS PARA SISTEMAS  
ALTERNOS DE ENERGIA

**Campo de Estudio:** Ingeniería Ambiental

**Biografía:** Nacido en Monterrey, Nuevo León el 16 de Marzo de 1982,  
hijo de Arturo López Rizo y Juanita Martínez Martínez.

**Educación:** Ingeniero Químico, Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Autónoma de Nuevo León. Agosto 2002-Junio 2007.

**Experiencia Profesional:**

- **Alquim Especialidades Químicas**. Departamento de Control de Calidad. Responsable del Laboratorio de Control de Calidad. Octubre 2011-Enero 2014.
- **OmicronLab S.A de C.V.**. Laboratorio de Medicamentos Magistrales. Químico formulador de medicamento magistral. Febrero-Octubre 2011.
- **Key Química S.A. de C.V.**. Laboratorio de Aseguramiento de Calidad. Químico Analista. Enero 2008-Junio 2010.
- **Laboratorios Griffith de México S.A. de C.V.**. Laboratorio de Innovación y Desarrollo. Practicante de Ingeniería de Procesos y Empaque. Noviembre 2006-Mayo 2007.

**Presentaciones en eventos internacionales:*****1.- Determinación de la banda de conducción y banda de valencia de materiales no óxidos ( $TiB_2$ ,  $TiC$  y  $TiN$ ) mediante técnicas electroquímicas.***

S. D. López Martínez, I. Juárez-Ramírez, C. Gómez-Solís, L. M. Torres-Martínez. XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Boca del Río, Veracruz. 7-12 de junio de 2015. Premio al segundo lugar por presentación en Poster.

***2.- Photocatalytic hydrogen production using  $TiB_2$ ,  $TiC$  and  $TiN$ .***

Isaías Juárez-Ramírez, Sergio D. López-Martínez, Christian Gómez-Solís, and Leticia M. Torres-Martínez. XXV International Materials Research Congress. A celebrarse en Cancún, Q. Roo, del 14 al 19 de agosto del 2016.